



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

생활과학석사학위논문

총식이조사를 이용한
수산식품의 니트로사민 분석 및
한국인에 대한 노출량 평가

Total Diet Study of N-Nitrosamines
in Marine Food and Exposure Assessment
for Korean Population

2017년 2월

서울대학교 대학원

식품영양학과

이 영 원

총식이조사를 이용한
수산식품의 니트로사민 분석 및
한국인에 대한 노출량 평가

Total Diet Study of N-Nitrosamines
in Marine Food and Exposure Assessment
for Korean Population

지도교수 권 훈 정

이 논문을 생활과학석사학위논문으로 제출함
2016년 10월

서울대학교 대학원
식품영양학과
이 영 원

이영원의 석사학위논문을 인준함
2016년 12월

위원장 _____ (인)

부위원장 _____ (인)

위 원 _____ (인)

국문초록

니트로사민(N-nitrosamines)은 이급아민과 아질산염의 조합을 통해 형성되는 'R1N(-R2)-N=O'형태의 화학구조를 가지는 물질로, 간, 식도, 방광 등에 발암성을 나타내는 것으로 알려져 있다. 니트로사민은 물, 공기, 토양, 식품 등 다양한 곳에 존재하고 있으며, 특히 식품에는 아민류가 다량 포함되어 있고 아질산염이 자연적, 혹은 인공적으로 존재하는 경우가 많아 니트로사민의 주요 노출원으로 생각되고 있다. 이에 총식이조사법을 통한 식품 내 니트로사민 함량 분석을 실시하도록 하였다. 먼저 IARC 및 미국 EPA에서 지정한 발암등급과 기존 연구자료에서 검출된 기록을 종합적으로 고려하여 NDMA (N-nitrosodimethylamine), NDEA (N-nitrosodiethylamine), NMEA (N-nitrosomethylethylamine), NDBA (N-nitrosodibutylamine), NPYR (N-nitrosopyrrolidine), NPIP (N-nitrosopiperidine), NMOR (N-nitrosomorpholine) 총 7종의 니트로사민을 분석대상으로 선정하였다. 이후 2009년부터 2013년까지의 국민건강영양조사 결과를 기반으로 하여 선정된 다빈도 및 다소비 식품에 등장빈도가 높은 조리법을 매칭하여 총 1,250개의 농·축·수산식품을 선정하고, 3년에 걸쳐 해당 대상의 니트로사민 함량을 분석하였다. 본 연구에서는 그 중 3차년도에 해당하는 412개 시료를 분석하였으며, 이중 수산식품 266개를 대상으로 함량분석 결과를 평가하였다. 또한, 수산식품 매트릭스인 해조류, 저지방어류, 고지방어류를 대상으로 분석법 검증 실시하였다. 수산식품을 대상으로 한 함량조사 결과 NDMA가 80.83%로 가장 높은 빈도로 검출되었다. 이는 어류 내에 주로 존재하는 DMA가 NDMA의 전구체로 작용하기 때문인 것으로 생각되었다.

총 3개년도에 걸친 농·축·수산식품에 대한 니트로사민 함량분석 결과를 2014년도 국민건강영양조사와 매칭하여 노출량 평가를 실시하였다. 가장 높은 수준으로 섭취되고 있는 것은 NDMA인 것으로 나타났다. 니트로사민 섭취에 기여하는 식품군을 살펴보면, NDMA의

경우 채소류(45%)가 가장 많이 기여하는 것으로 나타났으며 그 다음으로는 어패류 및 어류가공품(25%)과 조미료류(6%)가 많이 기여하는 것으로 드러났다. 채소류의 높은 노출량은 발효식품인 김치류에서 비롯되었을 것으로 생각되었다. NDEA의 경우 감자 및 전분류(27%), 채소류 (22%), 조미료류(17%)가 차례로 높은 비중을 차지하였다. 이를 통해 김치 등 니트로사민이 생성되기에 용이하며, 한국인이 주로 섭취할 가능성이 높은 식품군이 니트로사민 노출량에 많이 기여하는 것을 확인할 수 있었다. 노출량 산출을 통해 얻어진 결과를 기반으로 노출안전역을 계산한 결과, 1,000,000 이상으로 안전한 수준인 것으로 확인되었다. 이 연구는 총식이조사법을 기반으로 하여 니트로사민 함량 분석 및 노출량 평가를 진행하였기에 전반적인 니트로사민 노출량의 경향성 파악에 유용하며, 이후 니트로사민 저감화 등 관련된 후속연구에 기반 자료로 사용될 수 있을 것으로 여겨진다.

.....

주요어 : N-nitrosamine, Method validation, TDS study, exposure assessment

학 번 : 2015-21707

목차

| | |
|------------------------|-----|
| 국문초록 | i |
| 목차 | iii |
| List of Tables | iv |
| List of Figures | vi |
| List of Abbreviation | vii |
| I. 서론 | 1 |
| II. 수산식품 내 니트로사민 함량 분석 | |
| II.1. 서론 | 12 |
| II.2. 재료 및 방법 | 14 |
| II.3. 결과 및 고찰 | 30 |
| III. 식품 내 니트로사민 노출량 평가 | |
| III.1. 서론 | 62 |
| III.2. 연구방법 | 33 |
| III.3. 결과 및 고찰 | 79 |
| IV. 결론 | 87 |
| V. 참고문헌 | 89 |
| Abstract | 93 |

List of Tables

| | | |
|----------|---|----|
| Table 1 | Physical and chemical properties of some N-nitrosamines . . . | 4 |
| Table 2 | Carcinogen classification of N-nitrosamines | 8 |
| Table 3 | Categorization according to matrix classification | 16 |
| Table 4 | Average food temperature and cooking time for cooking methods | 18 |
| Table 5 | N-nitrosamine targets and internal standards | 20 |
| Table 6 | GC-PCI-MS/MS condition for N-nitrosamine analysis . . . | 23 |
| Table 7 | Multiple reaction monitoring conditions for N-nitrosamine standards and internal standards | 24 |
| Table 8 | Uncertainty factors for the N-nitrosamine quantitative method | 28 |
| Table 9 | Precision for the determination of seven N-nitrosamines in flatfish(%RSD) | 35 |
| Table 10 | Recoveries of the seven N-nitrosamines spiked at three levels from three food matrices (Unit: %) | 36 |
| Table 11 | Method detection limit(MDL) and method quantitation limit(MQL) of seven N-nitrosamines in three food matrices (Unit: $\mu\text{g/kg}$ sample) | 37 |
| Table 12 | Relative, standard, and expanded uncertainty for seven N- nitrosamines | 38 |
| Table 13 | Occurrence of seven N-nitrosamines in fishess and fish products (Unit: $\mu\text{g/kg}$ sample) | 40 |
| Table 14 | Top five fishes and fish products, whose contents of each | |

| | | |
|----------|--|-----|
| seven | N-nitrosamines | are |
| high | · · · · · | 57 |
| Table 15 | N-nitrosamine contents in fishes of previous studies | 61 |
| Table 16 | Mapping pattern for extra food samples | 65 |
| Table 17 | Mapping pattern for extra cooking methods | 75 |
| Table 18 | Estimated daily intake of <i>N</i> -nitrosamine depending on gender (Unit: µg/kg bw/day) | 80 |
| Table 19 | Estimated daily intake of N-nitrosamine depending on age (Unit: µg/kg bw/day) | 81 |
| Table 20 | Contribution of food groups to estimated daily intake of N-nitrosamines (Unit: %) | 82 |

List of Figures

| | |
|--|----|
| Figure 1 Formation of N–nitrosamines | 2 |
| Figure 2 Fishbone graph of uncertainty factors for N– nitrosamines | 29 |
| Figure 3 Calibration curves of seven N–nitrosamines with internal standards (Flatfish) | 31 |
| Figure 4 Calibration curves of seven N–nitrosamines with internal standards (Canned tuna) | 32 |
| Figure 5 Calibration curves of seven N–nitrosamines with internal standards (Seaweed) | 33 |

List of Abbreviation

NDMA: N–nitrosodimethylamine

NMEA: N–nitrosomethylethylamine

NDEA: N–nitrosodiethylamine

NDBA: N–nitrosodibutylamine

NPYR: N–nitrosopyrrolidine

NPIP: N–nitrosopiperidine

NMOR: N–nitrosomorpholine

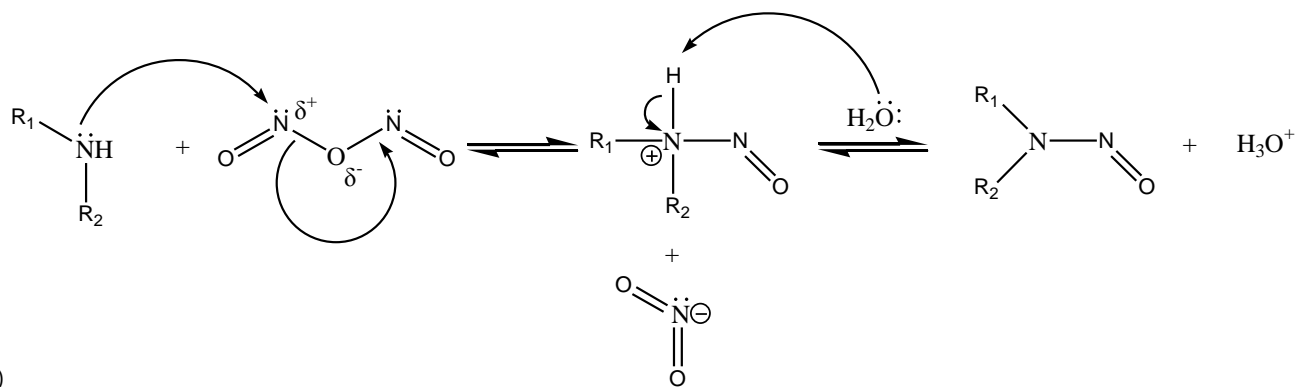
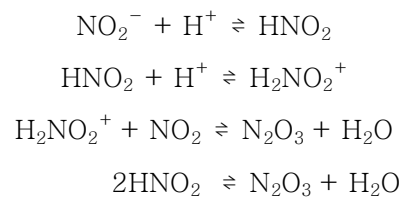
NDPA: N–nitrosodipropylamine

DMA: Dimethylamine

I. 서론

니트로사민(N-nitrosamine)은 휘발성, 가연성을 가지는 황색의 물질로 'R1N(-R2)-N=O'형태의 화학구조를 가지는 것으로 알려져 있다. 물질에 포함된 알킬기의 특성에 따라 화학적 특성이 결정되며, 상온에서는 주로 액체 상태로 존재한다(Scanlan, R. A. and Issenberg P., 1975; Mirvish and Sidney S., 1975; Koonanuwatchaidet, P., 1984). 니트로사민은 물, 공기, 토양, 식품 등 다양한 곳에 존재하고 있다. 특히 식품에는 아질산염이 자연적, 혹은 인공적으로 존재하는 경우가 많아 니트로사민의 주요 노출원으로 생각되고 있다(Scanlan, R. A. and Issenberg, P., 1975; Kim, 2009). 니트로사민은 2급아민과 아질산염의 조합을 통해 형성된다. 그러므로 아질산염(nitrite), 아질산(nitrous acid), 그리고 무수아질산(nitrous anhydride) 등이 전구체로 작용할 수 있다. 아민류 중에서는 주로 2급 아민이 전구체로 이용되는 것으로 생각되는데, 이는 1급 아민의 경우 불안정하여 반응을 통해 니트로사민을 생성하여도 다시 빠르게 분해되고, 3급 아민의 경우 반응이 진행하지 않는 것으로 알려져 있기 때문이다(Gray and Dugan, 1975; Mirvish, 1975; K. Rostkowska, 1998; Kim, 2009). 니트로사민이 생성되는 과정은 다음과 같다(Figure 1).

(a)



(b)

Figure 1 Formation of N-nitrosamines

(Adapted from Rostkowska et al., 1998; Koonanuwatchaidet, P. 1984; Mirvish, 1975)

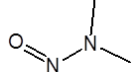
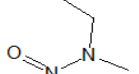
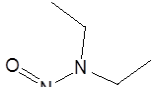
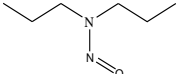
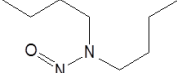
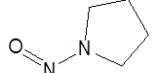
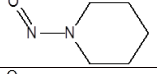
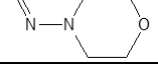
(a) Formation of a nitrous anhydride from a nitrite

(b) Formation of a nitrosamine from a nitrous anhydride and a secondary amine

대부분의 경우 니트로소화 반응을 촉진시키는 요인(nitrosation agent)은 무수아질산(N_2O_3)이다. 먼저 질산염이 수소이온을 받아 아질산(HNO_2)을 형성하고, 이것이 다시 수소이온을 받아 H_2NO_2^+ 를 생성한다. 이렇게 생성된 H_2NO_2^+ 는 아질산염(NO_2^-)과 탈수반응을 일으켜 무수아질산(N_2O_3)을 형성한다. 무수아질산은 2급 아민과 친전자적 반응(electrophilic reaction)을 일으켜 결국 니트로사민을 생성하는 결과를 가져온다. 이러한 반응을 N-nitrosation 이라 부른다. 이 반응은 pH 의존적이며, 산성환경(pH 2.5~3.5) 하에서 용이하게 일어난다(Koonanuwatchaidet P, 1984; Gray and Dugan, 1975).

발암성과 관련하여 주로 연구되는 니트로사민의 물리화학적 특징을 나타내면 다음과 같다(Table 1).

Table 1 Physical and chemical properties of some N-nitrosamines

| N-nitrosamine | CAS number | Chemical structure | Molecular weight | Boiling point ^{a, b} | Partition coefficient ^c |
|----------------------------------|------------|---|------------------|-------------------------------|------------------------------------|
| N-nitrosodimethylamine (NDMA) | 62-75-9 |  | 74.08 | 151-154 | -0.57 |
| N-nitrosomethylethylamine (NMEA) | 10595-95-6 |  | 88.11 | 161 | -0.24 |
| N-nitrosodiethylamine (NDEA) | 55-18-5 |  | 102.14 | 172-178 | 0.48 |
| N-nitrosodipropylamine (NDPA) | 621-64-7 |  | 130.19 | 205.9 | 1.36 |
| N-nitrosodibutylamine (NDBA) | 924-16-3 |  | 158.24 | 235-237 | 1.92 |
| N-nitrosopyrrolidine (NPYR) | 930-55-2 |  | 100.12 | 214-215 | -0.19 |
| N-nitrosopiperidine (NPIP) | 100-75-4 |  | 114.15 | 217-220 | 0.63 |
| N-nitrosomorpholine (NMOR) | 59-89-2 |  | 116.12 | 224 | -0.44 |

^aBoiling point at approx. 760 Torr

^bdata cited from articles published after 2000s in 'Reaxys Database'

^cOctanol/water partition coefficient (Smith and Hansch 2000)

1950년대 중반, N-nitrosodimethylamine (NDMA)이 rat 에게 간손상 및 간암을 유발한다는 연구가 보고된 것을 필두로 하여(Barnes, J. and Magee, P., 1954) 니트로사민의 발암성에 대한 많은 연구가 제기되기 시작하였다. 상기한 연구에 따르면, rat, 토끼, mouse, 기니피그, 개에서 20-40 mg/kg 의 NDMA 가 치명적인 liver necrosis 를 유발하였다. 또한, 후속 연구에서는 rat 에게 50 ppm NDMA 를 40주에 걸쳐 섭취시킨 결과 간 종양이 발생한다는 것이 보고되었다(Magee and Barnes, 1956). Sumi, Miyakawa 등도 rat 에서 8 mg/kg 의 NDMA 혹은 1500 mg 의 DMA 와 NaNO_2 의 동시투여가 심각한 간 손상을 유발할 수 있다고 보고하였다(Sumi and Miyakawa., 1983). NDMA 의 단회투여는 성인 rat 에서는 간암을 유발하지 않으나, newborn rat 과 mice 에서는 간 종양이 생길 확률이 매우 높아지는 것으로 알려져 있다(Della porta, G., 1969; Toth, B., 1964). 그 외에 rat 과 hamster 를 대상으로 한 실험에서 NDMA 가 간뿐만 아니라 폐와 신장에도 종양을 나타낼 수 있음이 보고되었다(William Lijinsky, 1987).

NDMA 외 다른 니트로사민 또한 독성을 나타낸다. N-nitrosodiethylamine (NDEA)은 식도에서 종양 생성을 유발하여 발암물질로 작용할 수 있으며, 간세포 괴사가 유발될 수 있다(Lee W.wateenberg, 1989; Jensen and Sleight, 1987). NDEA 의 독성은 종에 따라 조금씩 차이를 보이는데, 일반적으로 rat, mouse, hamster, rhesus monkey 등에서 공통적으로 간 독성을 나타내었으며 대부분의

rat 과 mouse 에서 식도 독성이 나타났고, 일부는 위나 기도에서도 독성을 나타내었다(Lynne Verna, 1996). 또, N-nitrosodipropylamine (NDPA)의 경우 간, 비강, 식도암을 유발할 수 있다는 것이 보고되었다. N-nitrosodibutylamine (NDBA)은 NDPA 보다는 약한 독성을 나타내나 간, 방광 등에 종양을 유발할 수 있으며 비강에 선암(adenocarcinoma)을 야기시킨다는 것이 보고된 바 있다(William Lijinsky, 1983; Hildegard, R. S., 1976). N-nitrosopyrrolidine (NPYR) 또한 NDMA 와 마찬가지로 간암을 유발할 수 있다는 것이 알려져 있으며 (Sen, N. P., 1973; Preussmann et al. 1977), N-nitrosomethylethylamine (NMEA), N-nitrosopiperidine (NPIP), N-nitrosomorpholine (NMOR)은 간, 비강, 식도, 상부 위장관 등에 발암성을 나타내는 것으로 연구되어 있다(Lijinsky and Reuber, 1980; Lijinsky et al., 1982; Lijinsky and Taylor, 1975).

IARC (International Agency for Research on Cancer)와 미국 EPA (Environmental Protection Agency)에서는 니트로사민을 종류에 따라 2A, 2B, 혹은 B2로 분류한 바 있다. IARC 의 Group 2A 는 인체에 발암물질로 작용하는 가에 대한 근거자료는 불충분하지만 동물실험의 자료는 충분한 경우를 의미하며, Group 2B 는 인체발암성과 동물실험 모두 근거자료가 충분하지 않으나 그럴 가능성은 있을 것으로 생각되는 경우를 의미한다(IARC, 2016). 또한 미국 EPA 에서도 NDMA, NDEA, NMEA, NDPA, NDBA, NPYR 등의

니트로사민을 Group B2, 즉 인체 발암성에 대한 가능성이 있음으로 분류했다. IARC 및 미국 EPA 에서 지정한 발암등급(Table 2)은 다음과 같다.

Table 2 Carcinogen classification of N–nitrosamines

| N–nitrosamine | IARC | US EPA |
|----------------------------------|-----------------|-----------------|
| N–nitrosodimethylamine (NDMA) | 2A ^a | B2 ^c |
| N–nitrosodiethylamine (NDEA) | | |
| N–nitrosomethylethylamine (NMEA) | 2B ^b | |
| N–nitrosodipropylamine (NDPA) | | |
| N–nitrosodibutylamine (NDBA) | | |
| N–nitrosopyrrolidine (NPYR) | | |
| N–nitrosopiperidine (NPIP) | | — |
| N–nitrosomorpholine (NMOR) | | |

^a 2A: Probably carcinogenic to humans

^b 2B: Possibly carcinogenic to humans

^c B2: Probable human carcinogen

국내에서는 유아용 고무젖꼭지에 대하여 기준을 설정해두고 있을 뿐 식품에 대한 규제는 별도로 존재하지 않아 개선이 요구되고 있다. 미국에서는 NDMA의 최대허용량을 보리맥아에는 $10.0 \mu\text{g/kg}$, 맥아음료에는 $5.0 \mu\text{g/kg}$ 이하로 설정하고 있다. 중국에서는 절임생선의 경우에 NDMA $4.0 \mu\text{g/kg}$ 이하, NDEA $7.0 \mu\text{g/kg}$ 이하로 규제하고 있으며 육가공품의 경우는 NDMA $3.0 \mu\text{g/kg}$ 이하, NDEA $5.0 \mu\text{g/kg}$ 이하로 규정하고 있다(Kim, 2009).

일부 국가에서 니트로사민 함량 분석 결과를 기반으로 하여 니트로사민에 대한 노출량 평가를 실시하였다. 핀란드에서는 평균적으로 smoked fish에서 $0.02 \mu\text{g/day}$, beer에서 $0.06 \mu\text{g/day}$ 의 NDMA를 섭취한다고 보고한 바 있다(Penttilä, P. L., 1990). 일본에서는 volatile nitrosamines에 대한 섭취량 평가를 진행하여 $0.5 \mu\text{g/day}$ 를 섭취하고 있으며, 이 중 88%가 fish products에서 비롯되었음을 보고하였다(Yamamoto, M., 1984). B.G. Österdahl은 스웨덴의 니트로사민 평균 일일 섭취량을 NDMA $0.12 \mu\text{g/day}$, volatile nitrosamines의 경우 $0.29 \mu\text{g/day}$ 로 평가하였다. 또한 NDMA 섭취량의 61%가 육류에서 비롯되었으며, 맥주 및 맥아식품(malt product)이 32%를 차지하였다고 발표하였다(B. G. Österdahl, 1988). 국내에서는 식품 중 아질산염 함량이 높아 니트로사민이 검출될 가능성이 높은 식품에 대하여 니트로사민 함량분석 및 노출량 평가가 실시된 적이 있다. 이 연구에 따르면 베이컨의 경우 니트로사민의 1일 인체 노출량은 $8.75 \times 10^{-9} \text{ mg/kg}$

b.w./day로 계산되었다. 또한, 어묵의 경우 1.44×10^{-7} mg/kg b.w./day의 노출량을 나타내었으며, 해당 식품을 대상으로 MOE를 계산한 결과 461,144로 노출수준을 낮추기 위한 위해관리가 필요할 것임을 제시하였다(Kim, 2009).

그러나 위와 같은 기존 연구는 니트로사민 생성 가능성이 높은 소수의 식품 품목에 대해 한정된 것으로 국내의 니트로사민 총 섭취 실태를 정확히 나타냈다고 평가하기는 어렵다. 따라서, 본 연구에서는 총식이조사법(Total Diet Study, TDS)을 도입하여 식품 내 니트로사민을 분석하도록 하였다. TDS란 여러 지역에서 수집한 섭취 직전 단계의 식품 또는 음식을 대상으로 유해물질 함량 분석을 하여 섭취량을 추정하는 방법을 의미한다. 이 방법은 다양한 지역에서 식품을 수집하기 때문에 지역적 편차가 생기는 것을 비교적 줄일 수 있으며, 조리된 상태의 식품을 분석하므로 조리 과정 중 식품에서 생성 혹은 감소되는 유해물질의 함량을 반영할 수 있어 정확한 위해성 평가가 이루어질 수 있다. 또, TDS는 식품 내의 화학적 유해물질의 분석에 초점을 맞추고 있어 일반적인 모니터링에 비해 더 자세하게 물질을 분석하는 것이 가능하며, 주기적으로 조사 대상이 되는 식품 목록을 갱신하도록 되어있어 최신 소비성향을 반영할 수 있도록 하고 있다(FDA, 2016).

본 연구에서는 수산식품의 대표 매트릭스 세 가지(광어, 참치통조림, 미역)를 선정하고, 이에 대한 니트로사민 분석법을 검증하였다. 또한,

TDS를 기반으로 하여 수산식품 내 7종 니트로사민의 함량을 조사하였으며, 농·축·수산식품 내 니트로사민 함량과 2014년도 국민건강영양조사 자료를 매칭하여 실질적인 노출량을 산출하였다. 또한, 산출한 노출량을 바탕으로 노출안전역(Margin of Exposure, MOE)을 계산하여 노출량에 대한 평가를 진행하였다.

II. 수산식품 내 니트로사민 함량 분석

1. 서론

수산식품은 dimethylamine (DMA), trimethylamine (TMA), trimethylamine oxide (TMAO) 등의 아민류가 많이 존재하는 것으로 알려져 있다. 이러한 물질들은 그 자체로, 혹은 대사를 거쳐 이급아민의 형태가 된 후 아질산염과 반응하여 NDMA 를 형성할 수 있다(Sung, 1994; Bulushi, I. A., 2009). 또한 어류의 경우 부패과정에서 putrescine, cadaverine, spermidine, spermine, agmatine 등의 biogenic amine 이 생성되는데, 이러한 biogenic amine 또한 대사를 통해 이급아민으로 전환되어 니트로사민의 전구체로 작용할 수 있다. 대표적으로 putrescine 의 경우 pyrrolidine 으로, cadaverine 의 경우 piperidine 으로 각각 대사되며, 이 이급아민들은 아질산염과 만나 nitrosation 을 거쳐 NPYR 과 NPIP 로 전환될 수 있다(Bulushi, I. A., 2009). 그러나 biogenic amine 이 일부 어류에서도 특정 조건에서만 생성되는 것에 비해, DMA 및 DMA 로 전환될 수 있는 TMA, TMAO 등의 아민류는 모든 어류에서 검출되므로, NPYR 이나 NPIP 에 비해 NDMA 의 검출 가능성이 더 높다. 이외에 수산식품을 가공하여 만든 액젓, 젓갈 등의 식품은 발효식품으로, 발효과정에서 pH 가 낮아져 니트로사민을 생성하기에 적절한 환경이 조성되고, 니트로사민의 전구체 및 니트로사민이 생성되기 용이하기 때문에 니트로사민이

다량 검출될 가능성이 있는 것으로 생각된다. 실제 멸치액젓을 대상으로 니트로사민 함량을 분석한 결과, 0.8 ~ 4.7 $\mu\text{g/kg}$ 에 해당하는 NDMA가 검출된 것이 보고된 바 있다(Ahn, 2003). 이러한 요인들을 종합적으로 고려해보았을 때, 수산식품을 비롯한 그 가공품에는 니트로사민이 다른 식품에 비해 높은 농도로 존재할 가능성이 높을 것으로 판단된다.

TDS는 단순히 식품 내 특정 유해물질의 함량을 분석하는 것에 그치지 않고, 전반적인 식품 소비실태를 반영하여 유해물질의 섭취량을 파악하는 것에 중점을 두고 있다. 그러므로 유해물질의 섭취량을 현실적으로 파악하기 위해서는 높은 함량의 유해물질이 검출될 가능성이 있는 식품을 분석하는 것이 중요하다. 수산식품은 다른 식품에 비해 고농도의 니트로사민이 존재할 가능성이 높은 식품군이므로, 해당 식품군에 속하는 식품을 대상으로 니트로사민 함량 분석을 진행하는 것은 함량 분석을 통한 데이터베이스 구축뿐만 아니라 실질적인 니트로사민 섭취량 평가에 있어서도 중요한 의미를 지닌다. 따라서, 이 연구에서는 수산식품에 초점을 맞추어 선정한 다소비 및 다빈도 식품 내 니트로사민 함량을 분석하도록 하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 시료준비

분석시료는 보건산업진흥원에서 선정·제공하였다. 각 식품의 특성을 고려하여 대표 매질을 저지방류의 경우 넙치, 고지방류의 경우 참치통조림으로 정하였으며 해조류의 대표매질은 미역으로 선정하였다. 각 매질은 균질화된 상태로 -80°C 에서 보관해 두었다가 분석에 이용하였다.

제공된 시료에 대해 간단히 살펴보면, 먼저 TDS 를 위한 대표식품 목록 선정에는 국민건강영양조사 자료가 이용되었다. 2009 ~ 2013 4개년 분량의 식품섭취량 자료를 2차 식품코드에 대하여 정리하고, 1인 1일 평균섭취량, 다빈도 순위, 다소비 순위를 고려하여 상위식품을 선정하였다. 먼저 응답자의 1% 이상이 섭취한 식품을 다빈도 식품으로 선택하였으며, 섭취량 누적비율이 95%까지 포함되는 상위 식품을 다소비 식품으로 선정하였다. 또한, 지방 섭취량 누적 기여 비 90%까지 해당되는 식품을 선정하였다. 그리고 조리법이 니트로사민 함량에 미치는 영향을 평가하기 위하여 국민건강영양자료 기반으로 대표식품 및 음식을 추출하고 주로 쓰이는 33가지 조리법을 선정하였다. 이를 음식명을 기반으로 식품과 각각 매칭한 후, 이 중 재료 합 비율 5% 이상이거나 등장빈도 비율 5% 이상인 pair 를 선별하고, 섭취량 1% 이상인 경우 재료비 2.5% 이상인 것과 2빈도

비율이 25% 이상인 pair 를 추가하여 총 402종의 식품 x 조리법 pairs 를 완성하였다. 이렇게 하여 선별된 식품 x 조리법 pair 를 실험에 이용하였다. 이러한 방법을 통해 노출량 평가 시 식품의 조리상태 및 상태에 따른 니트로사민 함량 변화를 노출량 평가에 반영할 수 있도록 하였다. 식품시료는 행정안전부 시군구별 주민등록인구 자료를 기준으로 인구 수 기준 100만 이상인 9개 도시를 선정하여 도시 별 인구 수 기준으로 마켓 수를 배분하여 수집하였다. 수집한 시료는 매칭된 조리법에 맞추어 조리과정을 거친 후 균질화시켜 제공되었으며, -80°C 에서 보관하였다가 분석하였다.

이 연구에서 분석한 시료목록을 매트릭스 별로 분류한 결과를 'Table 3'에 나타내었다. 지방함량 10%를 기준으로 10% 미만은 fatless, 10% 이상은 fat-rich 로 분류하였으며, 각 시료의 특성에 따라 해당되는 매트릭스에 분류하도록 하였다. 기본적으로 조리법에 관계 없이 같은 매트릭스로 분류하였으며, 조리법에 의해 적용 매트릭스가 바뀐 경우는 별도의 시료인 것으로 표기하였다. 또한, 시료에 따라 적용한 조리법의 온도와 시간에 따른 특성을 'Table 4'에 나타내었다.

Table 3 Categorization according to matrix classification

| Fat | Form | Matrix | Food Group | Food |
|---------|-------|-----------|----------------------------|--|
| Fatless | Solid | Rice soup | Cereal and cereal products | 흰죽, 쇠고기죽, 전복죽, 참치죽 |
| | | | Nuts and seeds | 맛밤, 밤, 은행 |
| | | | Seasonings | 토마토케첩 |
| | | | Fruits | 무장아찌, 백김치 |
| | | | Sugars and sugar products | 물엿, (박하)사탕, 설탕(백/황/흑), 젤리, 꿀, 올리고당, 인삼, 홍삼엑기스, 효모 |
| | | Flatfish | Fishes | 가다랭이, 가오리, 가자미, 갈치, 넙치/광어, 대구, 도루묵, 메기, 명태(동태), 미꾸리, 민물장어, 바다장어, 방어, 병어, 복어, 볼락, 빙어, 삼치, 송어, 아귀, 양태/장대, 훈제)연어, 전어, 조기(염건품 제외), 홍어, 홍합(말린 것 제외), 날치알, 대구알, 연어알, 대구 말린 것, 명태 말린 것, 쥐치(말린 것), 조미포 |
| | | | Shellfishes | 개불, 가리비, 고동/골뱅이, 굴, 꼬막, 맛조개, 미더덕, 바지락, 백합, 소라, 우렁, 전복, 재첩, 키조개, 꽃게, 대게, 새우(대하, 중하, 각테일새우), 새우(자건), 해삼(말린 것 포함), 멍게, 해파리, 오징어(말린 것), (세발)낙지, 문어, 쭈꾸미, |
| | | | Fish products | 게맛살, 어묵핫바, 찐어묵, 튀긴어묵, 멸치젓, 명란젓, 새우/패류젓, 어리굴젓, 어패류부산물젓, 어패류액젓, 오징어젓, 조개젓 |

| | | | | |
|----------|--------|---------------|----------------------------|---|
| Fat-rich | Liquid | Seaweed | Seaweeds | 김(자반), 다시마, 매생이, (염장)미역, 미역줄기, 우뚝가사리, 툇, 파래 |
| | | Apple juice | Beverage | 홍차(음료, 침출액) |
| | | | Other products | 홍삼엑기스희석액 |
| | Solid | Peanut butter | Nuts and seeds | 검정깨, 들깨, 땅콩, 아몬드, 잣, 해바라기씨, 호두, 호박씨, 흰깨 |
| | | | Seasonings | 땅콩버터, 마가린, 버터 |
| | | | Cereal and cereal products | 불고기버거, 치킨버거, 새우버거, 핫도그, |
| | | | Sugar and sugar products | 밀크초콜렛, 카카오초콜렛, (풍선)껌, 카라멜, |
| | | Canned tuna | Fish products | 새우튀김, 오징어튀김, 조미김, 조기염건품, 홍합자건품 |
| | | | Fishes | (자반)고등어, 꽁치(통조림), 다랑어, 도다리, 돔, 병어, 바다장어, 멸치(대/중/잔멸치), 임연수어, 참치(통조림) |
| | Liquid | Corn oil | Seasonings | 마요네즈, 참깨흑임자드레싱, 키위드레싱, 사우전드아일랜드드레싱 |

Table 4 Average food temperature and cooking time for cooking methods

| Cooking methods | Properties | | Subdivided cooking methods |
|-----------------|--|--|---|
| | Average food temperature (°C) | Average cooking time (Min–Max) | |
| 그대로 | – | – | 그대로 |
| 굽기 | 96.7°C (71.5–160.0°C ^a) | 8.6 min (1.0 ^b –20.0 min) | 굽기, 삶기 후 굽기 |
| 볶기/부치기 | 90.0°C (64.0–138.0°C) | 3.0 min (20 sec ^c –8.0 min) | 데치기 후 볶기, 데치기 후 부치기, 밥 후 볶기, 밥 후 부치기, 볶기 후 부치기, 부치기, 불리기 후 볶기, 삶기 후 볶기, 삶기 후 부치기, 볶기, 찜 |
| 튀기기 | 99.7°C (75.0–150.0°C ^d) | 6.0 min (1.0–15.0 min) | 튀기기, 삶기 후 튀기기, air frying |
| 데치기 | 81.6°C (65.0–99.0°C) | 12.6 min (1.0–60.0 min ^e) | 데치기, 삶기, 찌기, 끓여 건져내기, 데치기 후 찌기, 불리기, 삶기 후 찌기 |
| 끓이기 | 99.0°C (85.0–111.0°C) | 14.0 min (2.0 ^c –40 min ^g) | 끓이기, 데치기 후 끓이기, 밥 후 끓이기, 볶기 후 끓이기, 부치기 후 끓이기, 불리기 후 끓이기, 삶기 후 끓이기, 끓인 물 추가, 밥 |
| 기타 | 62.0°C (50.0–82.0°C) | 3.0 min (1.0–4.0 min) | 데우기_끓는물, 데우기_전자레인지 |

^a : Roasted laver

^b : Roasted laver and squid

^c : Pepper

^d : Air fried kelp

^e : Hydrated seaweed

^f : Boiled crab

2.2. 분석대상

분석대상 선정에는 서론에서 언급한 IARC (International Agency for Research on Cancer)와 미국 EPA (Environmental Protection Agency)에서 책정된 발암등급 및 기존 검출항목을 참고하였다. 그 결과 NDMA, NMEA, NDEA, NDBA, NPYR, NPIP, NMOR 총 7종의 니트로사민을 분석대상으로 선정하였다.

물질을 분석함에 있어 정확도를 높이기 위하여 각 분석대상에 대한 내부표준물질을 실험에 이용하였다. 내부표준물질로는 니트로사민 내의 수소가 중수소로 치환된 물질을 사용하였다. 기본적으로 각 니트로사민과 내부표준물질이 1:1로 사용될 수 있도록 하였으나, 저지방시료 및 해조류시료의 경우에는 경제성을 추구하기 위해 NDEA-d10, NDBA-d18, NPYR-d8의 3가지 내부표준물질을 사용하였다(Table 5).

Table 5 N-nitrosamine targets and internal standards

| N-nitrosamine | Internal standard | |
|---------------|-------------------|-----------------|
| | Fatless method | Fat-rich method |
| NDMA | | NDMA-d6 |
| NMEA | NDEA-d10 | NMEA-d3 |
| NDEA | | NDEA-d10 |
| NDBA | NDBA-d18 | NDBA-d18 |
| NPIP | | NPIP-d10 |
| NPYR | NPYR-d8 | NPYR-d8 |
| NMOR | | NMOR-d8 |

2.3. 시약 및 기기

니트로사민 표준용액으로는 Supelco 사(USA)에서 구입한 EPA 8270 mix 를 이용하였으며, 니트로사민 내부 표준물질인 NDMA-d6, NMEA -d3, NDEA-d10, NDBA-d18, NPIP-d10, NPYR-d8, NMOR-d8 용액은 Chiron 사(Norway)에서 구입하여 사용하였다. Extrelut NT 와 GC grade n-Hexane 은 Merck 사(Germany)의 제품을 구매 및 이용하였으며 prewashing 단계에서 사용한 LC grade 의 n-hexane 은 Samchun Chemical 사(Korea) 에서 구매하였다. Extrelut prewashing 및 용출 단계에서 이용된 DCM (Dichloromethane)은 각각 LC grade, pesticide grade 로 모두 Fisher 사(USA)에서 구입하였으며, Sep-pak Florisil Cartridge (1 g, 6 cc) 및 C-18 Cartridge (500 mg, 6 cc)는 모두 Waters 사(USA)의 제품을 이용하였다. 실험에 사용되었던 진탕기와 orbital shaker 는 scientific industries 사(USA)의 Vortex-Genie 2와 ROTO-SHAKE GENIE 를 사용 하였다. 회전감압농축기는 Jeio Tech 사(USA)의 aspirator 와 chiller, Buchi 사(Switzerland)의 Multivapor™ P-12를 사용하였고, 질소농축기는 청민테크(Korea)의 Hurricane-Lite 를 사용하였다. 고지방시료 저온추출에 사용된 저온원심분리기는 Hanil Science Industrial 사(Korea)의 Comb-514R 을 사용하였다.

2.4. 니트로사민 분석

시료 전처리 및 분석에는 서정은(Seo, 2016)과 박중은(Park, 2015)의 방법을 적용하였다. 크게 저지방 시료와 고지방 시료로 나누어 전처리를 진행하였다. 저지방 시료의 경우 DCM:hexane=9:1 용액으로 고체상 지지 액체-액체 추출(solid supported liquid-liquid extraction)을 실시하였다. 용출 후 florisil cartridge를 사용한 SPE (solid phase extraction)를 거친 후 질소농축을 통해 1 ml로 농축하여 분석에 이용하였다. 고지방 시료의 경우 저온추출을 통해 지방을 걸러낸 후 C18 cartridge와 alumina를 이용한 SPE로 추출한 후 1 ml로 농축하여 분석에 이용하였다. GC MS/MS의 기기분석 조건(Table 6)과 각 물질의 SRM 조건(Table 7)을 다음과 같이 나타내었다.

Table 6 GC–PCI–MS/MS condition for N–nitrosamine analysis

| | |
|---------------------------|---|
| Column | Pre: DB–5ms (5 m × 0.53 mm I.D., 0.25 μ m df) Post: DB–wax (60 m × 0.25 mm I.D., 0.5 μ m df) |
| Flow rate | He, 2.0 mL/min |
| Inject temp. | 220°C |
| Inject volume | Fatless: 2 μ l/Fat–rich, oil: 4 μ l |
| Oven | 50°C (1 min, hold) →20°C/min →120°C (0 min) →5°C/min →200°C (0 min) →20°C/min →220°C (5 min, hold) |
| Transfer line temperature | 220°C |
| Source temperature | 150°C |
| Reagent gas | Ammonia (NH ₃) gas (Flow: 2 mL/min) |
| Collision gas | Ar (cell pressure: 60Pa) |

Table 7 Multiple reaction monitoring conditions for N-nitrosamine standards and internal standards

| Compounds | Retention time (min) | Precursor ion (m/z) | Product ion 1 (m/z) | Product ion 2 (m/z) | Collision energy (eV) | |
|-----------|----------------------|---------------------|---------------------|---------------------|-----------------------|-----------|
| | | | | | Product 1 | Product 2 |
| NDMA | 9.67 | 92 | 75 | 43 | 10 | 20 |
| NDMA-d6 | 9.65 | 98 | 81 | 46 | | |
| NMEA | 10.45 | 106 | 89 | 43 | | |
| NMEA-d3 | 10.43 | 109 | 92 | 46 | | |
| NDEA | 11.03 | 120 | 103 | 74 | | |
| NDEA-d10 | 10.95 | 130 | 113 | 81 | | |
| NDBA-d18 | 17.13 | 194 | 177 | 113 | | |
| NDBA | 17.42 | 176 | 159 | 103 | | |
| NPIP-d10 | 17.92 | 142 | 125 | 78 | | |
| NPIP | 17.99 | 132 | 115 | 69 | | |
| NPYR-d8 | 18.57 | 126 | 109 | 61 | 5 | 15 |
| NPYR | 18.67 | 118 | 101 | 55 | | |
| NMOR | 19.88 | 134 | 117 | 86 | | |
| NMOR-d8 | 19.88 | 142 | 125 | 93 | | |

2.5. 분석법 검증

서정은(Seo, 2016)과 박중은(Park, 2015)이 확립한 분석법을 따르도록 하되, 추가된 매트릭스인 저지방 어류, 고지방 어류, 해조류에 대해서 분석법 검증을 실시하였다. 분석법 검증은 미국 FDA 및 AOAC, CODEX 에서 제시한 가이드라인 방법에 따라 진행하였으며(Horwitz, 2002; CODEX, 1993) 직선성(Linearity), 정밀도(Precision)중 일내정밀도(Intraday precision)와 일간정밀도(Inter-day precision) 그리고 시험기관 간 재현성(Inter-laboratory precision), 회수율(Recovery), 방법검출한계 (Method detection limit, MDL), 방법정량한계 (Method quantitation limit, MQL), 측정불확도(Uncertainty) 등을 확인하였다.

2.5.1 직선성(Linearity)

0.5, 1, 5, 10, 25, 50, 100 $\mu\text{g/kg}$ 의 7개 포인트에 대하여 검정곡선을 작성하였다. Blank 포함, 총 8개의 시료에 각각의 농도에 해당하는 양의 표준용액을 첨가하고 전처리를 거쳐 3회 반복 측정함으로써 직선성을 확인하도록 하였다. 모든 시료에는 내부표준물질의 시료 내 농도가 5 $\mu\text{g/kg}$ 가 되도록 처리하였다.

2.5.2 정밀도(Precision)

4, 10, 20 $\mu\text{g/kg}$ 의 3개 포인트에 대하여 정밀도 분석을 실시하였다. 정밀도 분석은 일내정밀도(Intraday precision; repeatability), 일간정밀도(Interday precision; intermediate precision), 시험기관 간 정밀도(Inter-laboratory precision; reproducibility) 세 부분에 대하여 실시되었다. 일내정밀도와 일간정밀도는 동일한 시험자가 같은 기기, 시약 및 과정을 거쳐 균일한 검체로부터 얻은 복수 시료를 5회 이상 반복 분석 실험하여 산출한 것으로, 일내정밀도의 경우 짧은 시간차 내에 진행되도록 하였으며 일간정밀도의 경우 5회 이상의 분석실험이 서로 다른 실험일에 진행되도록 하여 분석하였다. 시험기관 간 정밀도는 국내 식품기업 N사와 진행하였으며, 실험실, 담당자, 시간대를 달리하여 3회 이상 반복 분석을 시행하도록 하였다. 분석법 검증을 위하여 실험결과로 얻어진 값을 AOAC (Association of Official Analytical Chemists)와 CODEX 에서 제시된 기준과 비교하였다. AOAC 기준은 다음의 'Equation1, 2' 방정식을 통해 계산되었다(Horwitz, 2002).

Horwitz equation

Repeatability: $\text{RSDr}(\%) = C - 0.15$ ----- (Eqn.1)

Reproducibility: $\text{RSDR}(\%) = 2C - 0.15$ ----- (Eqn.2)

RSDr : Repeatability Relative Standard Deviation

RSDR : Reproducibility Relative Standard Deviation

C: Concentration of analyte expressed as dimensionless mass fraction

CODEX 의 4, 10, 20 $\mu\text{g/kg}$ 세 가지 농도에 대한 기준은 일간 및 일내 정밀도의 경우 각각 32, 22, 22, 시험기관 간 정밀도는 각각 54, 34, 34에 해당하였다(CODEX, 1993).

2.5.3 정확도(Accuracy) 및 회수율(Recovery)

니트로사민은 CRMs (Certified reference materials)을 구입할 수 없었기 때문에, 표준용액 첨가법으로 회수율을 계산함으로써 정확도를 검증하였다. 4, 10, 20 $\mu\text{g/kg}$ 의 3개 포인트에 대해 진행되었으며, 회수된 니트로사민 농도와 첨가용액 내 니트로사민 농도를 비교하여 회수율을 산출하였다. 계산을 통해 얻어진 결과값은 마찬가지로 AOAC 및 CODEX 에서 제시된 기준과 비교하였다(Horwitz, 2002; CODEX, 1993). 해당 농도에 대한 기준값은 AOAC 의 경우 각각 70-125, 70-125, 75-120이었으며, CODEX 의 경우 60-120, 70-110, 70-110이었다.

2.5.4 방법검출한계(MDL) 및 방법정량한계(MQL)

4, 10, 20 $\mu\text{g/kg}$ 의 3개 포인트를 대상으로 방법검출한계 및 방법정량한계를 확인하였다. 검정곡선을 그려 반응의 표준편차 및

검정곡선의 기울기를 계산하고, 검출한계는 반응의 표준편차를
검정곡선의 기울기로 나눈 값의 3.3배, 정량한계는 반응의 표준편차를
검정곡선의 기울기로 나눈 값의 10배로 결정하였다.

2.5.5 측정불확도

시료, 전처리, 검정곡선의 작성, 기기분석으로 총 4단계에 대한
불확도 인자를 결정하였다(Table 8). 불확도 인자를 가시화한
fishbone graph 는 'Figure 2'에 나타내었다.

Table 8 Uncertainty factors for the N–nitrosamine quantitative method

| Factor | Content of factor | Component | Content of component | Estimating method | Type | |
|-------------------|------------------------------|-----------------------|-------------------------|-----------------------------|-----------------------------|---------------------------------|
| Sample | sample | aliquot | Balance | calibration | Calibration certificate | B |
| | Internal standard (ISTD) | ISTD dilution | Primary standard | calibration | Manufacturer' s certificate | B |
| | | | Syringe | Repetitiveness | Weighing 10 times | A |
| | | | Volumetric flask | calibration | Manufacturer' s certificate | B |
| | | | | Repetitiveness | Weighing 10 times | A |
| | | ISTD addition | pipette | calibration | Calibration certificate | B |
| | | | | Repetitiveness | Weighing 100 times | A |
| | Sample preparation procedure | | | Repetitiveness | Quantifying 10 times | A |
| Calibration curve | Standard dilution | Primary standard | calibration | Manufacturer' s certificate | B | |
| | | Syringe | Repetitiveness | Weighing 10 times | A | |
| | | Volumetric flask | calibration | Manufacturer' s certificate | B | |
| | | | Repetitiveness | Weighing 10 times | A | |
| | | pipette | calibration | Calibration certificate | B | |
| | | | Repetitiveness | Weighing 100 times | A | |
| | | Calibration curve | Linear regression | Linearity | Least square fitting | A |
| | | Instrumental analysis | Response repetitiveness | | Repetitiveness | Repetitive analysis of a sample |

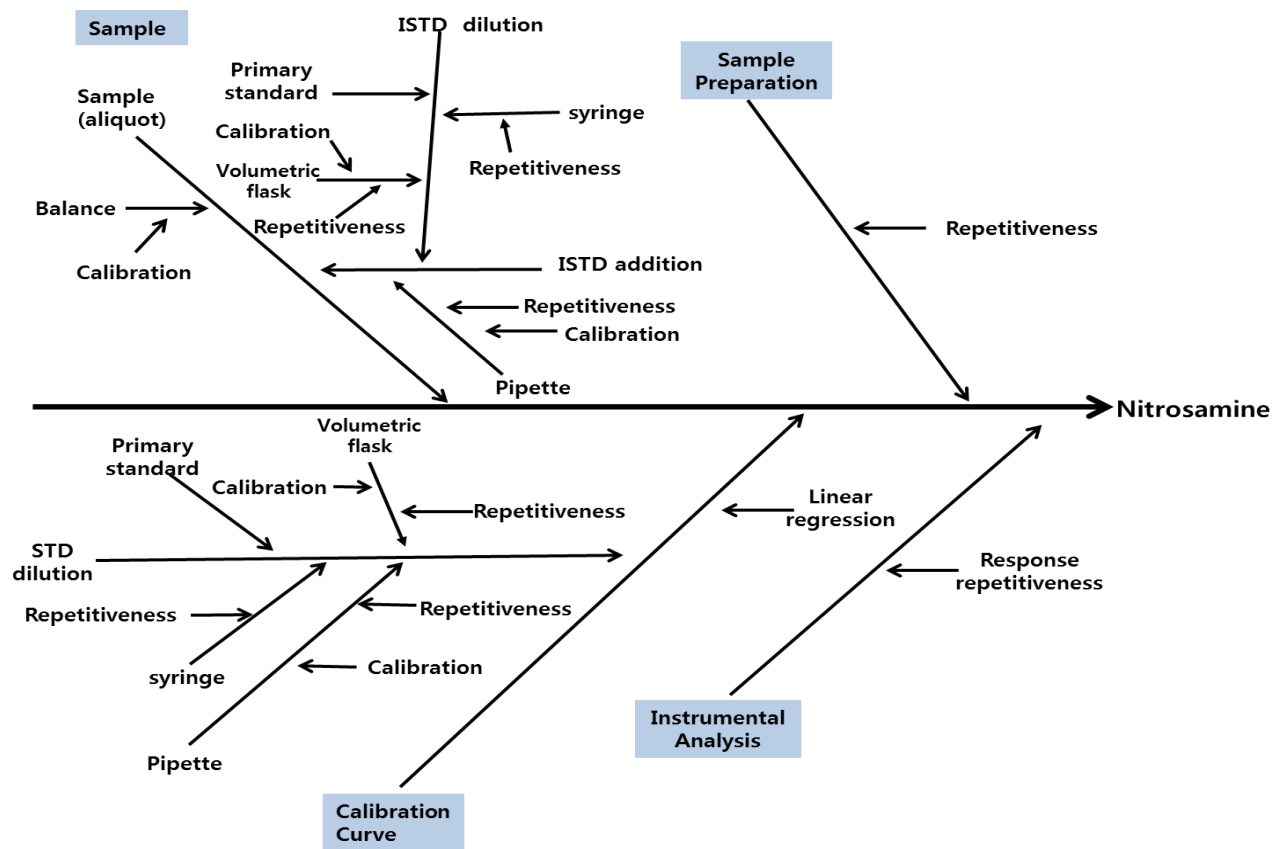


Figure 2 Fishbone graph of uncertainty factors for N-nitrosamines

3. 결과 및 고찰

3.1. 분석법 검증

3.1.1 직선성 (Linearity)

저지방 어류, 고지방 어류, 해조류 매트릭스에 대하여 검정곡선을 작성한 결과를 'Figure 3', 'Figure 4', 'Figure 5'에 나타내었다. 각 매트릭스 별로 7가지 니트로사민에 대해 검정곡선을 작성하였으며 모든 검정곡선은 0.99이상의 R^2 값을 나타내었다.

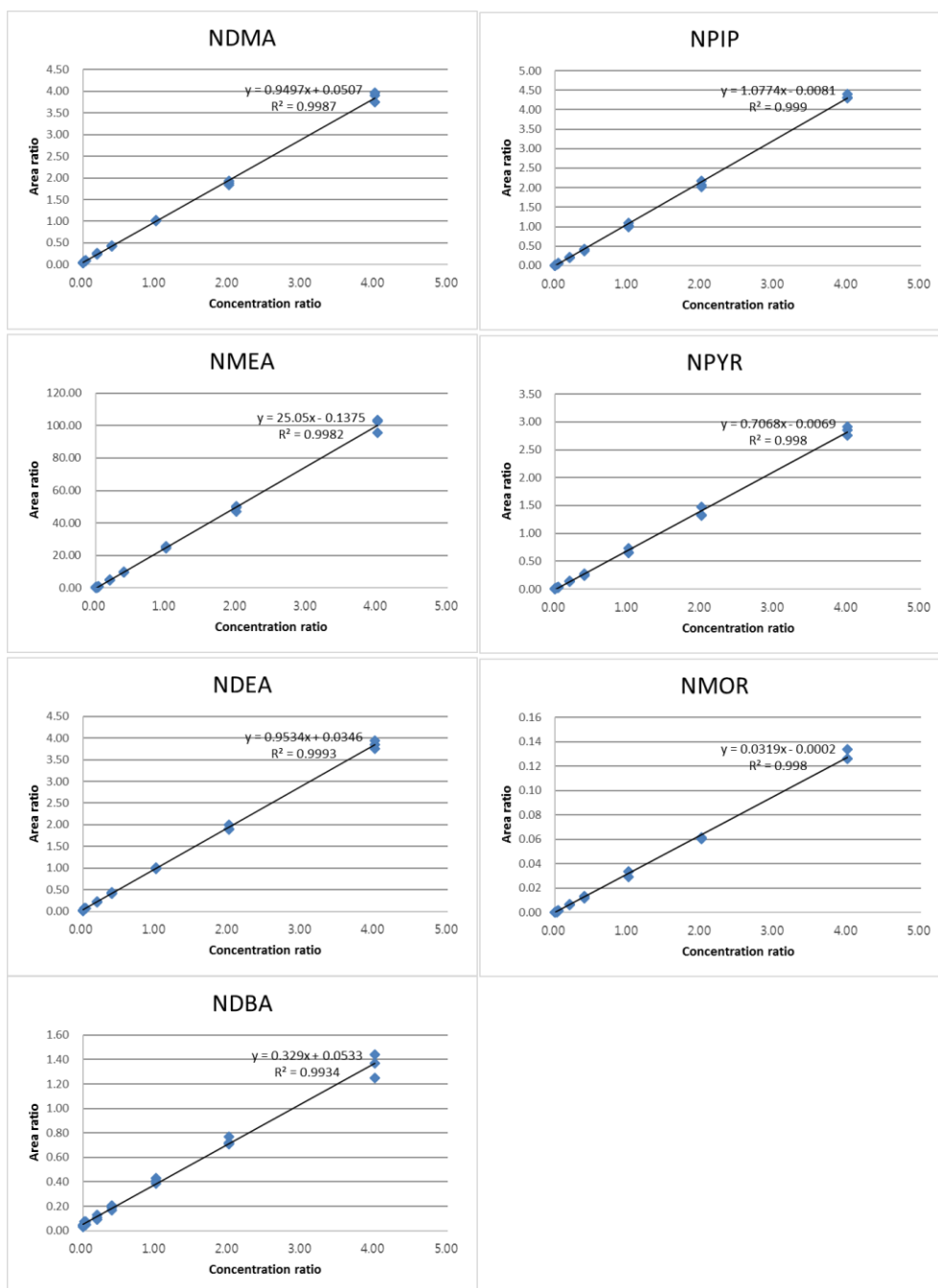


Figure 3 Calibration curves of seven N-nitrosamines with internal standards (Flatfish)

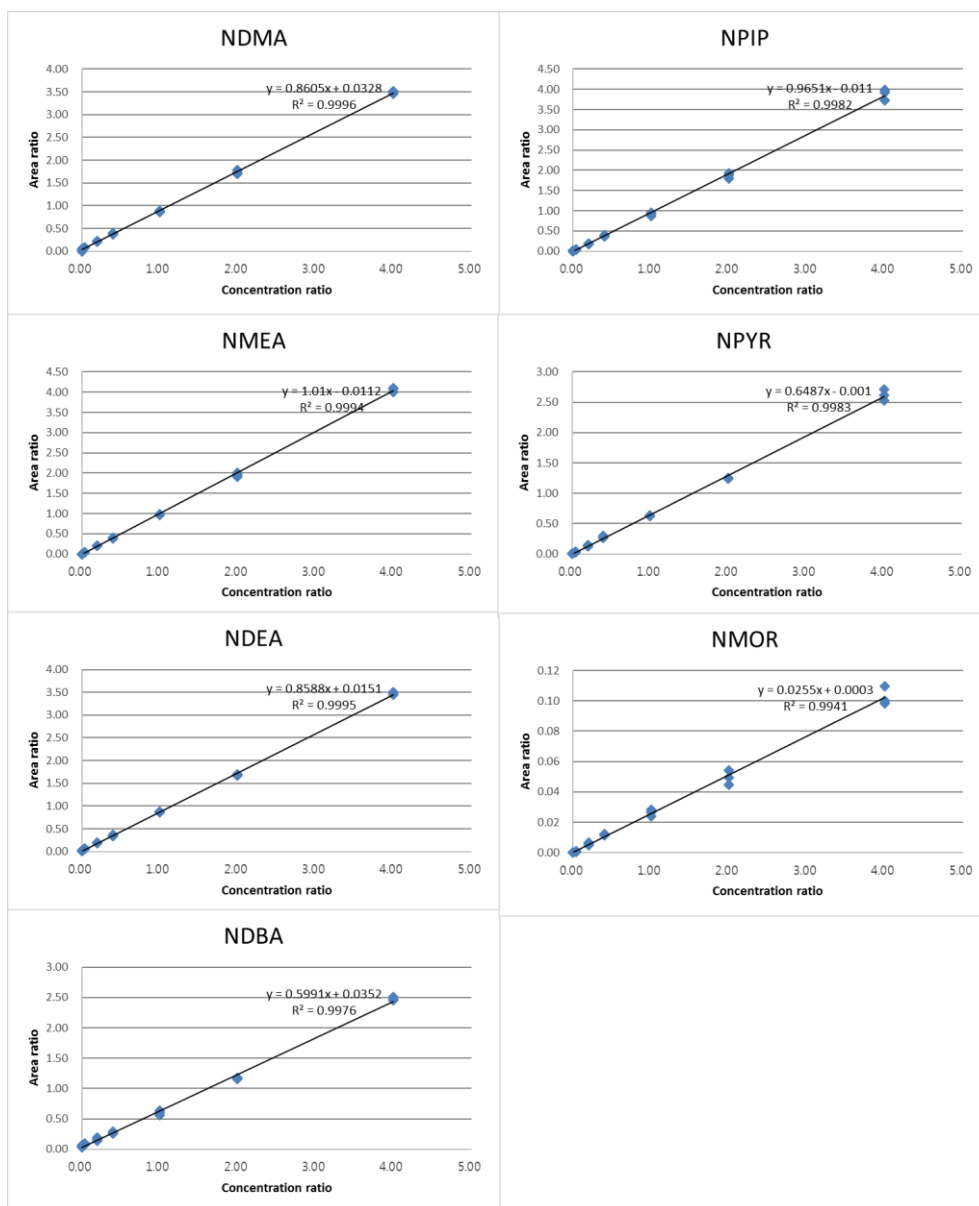


Figure 4 Calibration curves of seven N-nitrosamines with internal standards (Canned tuna)

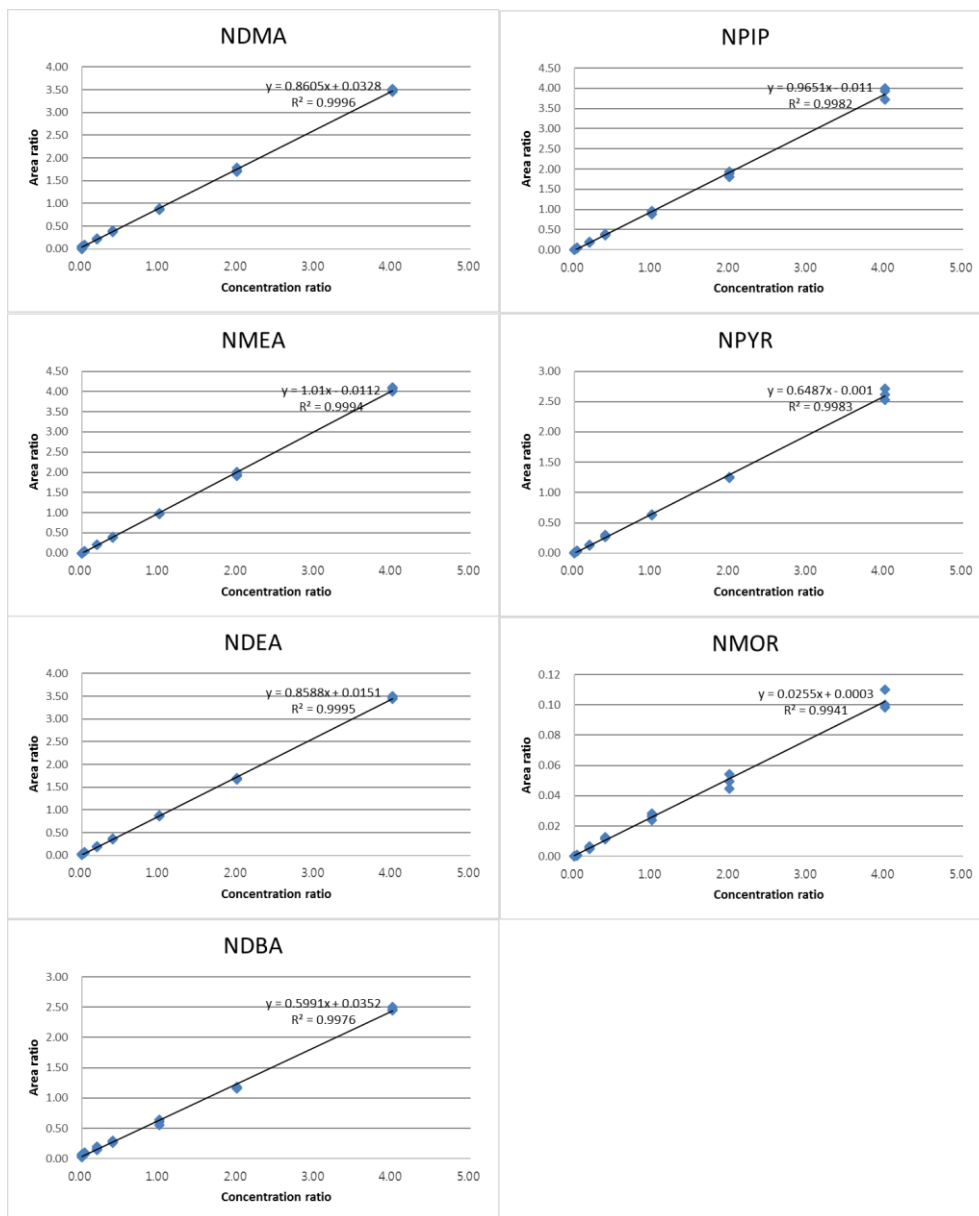


Figure 5 Calibration curves of seven N-nitrosamines with internal standards (Seaweed)

3.1.2 정밀도(Precision)

광어 매트릭스를 이용하여 4, 10, 20 $\mu\text{g/kg}$ 세 가지 농도에서 정밀도를 측정하였다. 일내 정밀도는 1.03~12.63%, 일간정밀도는 0.45~12.81%, 시험기관 간 정밀도(교차검증)는 9.15~14.23%로 나타났다. Horwitz equation 으로 4, 10, 20 $\mu\text{g/g}$ 에서 RSDr 을 계산한 결과는 각각 18.18%, 15.85%, 14.28%로, AOAC 및 Codex 에서 제시한 기준 내에 실험에서 얻어진 정밀도 결과가 포함되는 것을 확인할 수 있었다(Table 9).

3.1.3 정확도(Accuracy) 및 회수율(Recovery)

표준용액 첨가법을 사용하여 분석법의 정확도 및 회수율을 검증하였다. AOAC 와 Codex 에서 제시한 기준을 사용하여 회수율 검증 결과를 평가하였다(Horwitz, 2002; Codex, 1993). 3가지 매질에서 모두 제시된 기준 범위 내에 들어감을 확인하였다(Table 10).

Table 9 Precision for the determination of seven N–nitrosamines in flatfish (%RSD)

| Precision | Conc. (μ g/kg sample) | NDMA | NMEA | NDEA | NDBA | NPIP | NPYR | NMOR | Codex ^a | HorRat ^b |
|-------------------|-------------------------------|-------|------|------|-------|------|------|-------|--------------------|---------------------|
| Intraday (N=5) | 4 | 3.86 | 2.1 | 5.14 | 9.12 | 3.97 | 5.29 | 1.03 | 32 | 18.18 |
| | 10 | 1.27 | 1.9 | 1.42 | 5.52 | 4.32 | 4.02 | 2.43 | 22 | 15.85 |
| | 20 | 1.24 | 2.89 | 1.26 | 1.68 | 1.95 | 1.65 | 12.63 | 22 | 14.28 |
| Interday (N=5) | 4 | 3.41 | 2.84 | 0.5 | 12.81 | 3.98 | 1.11 | 0.45 | 32 | 18.18 |
| | 10 | 4.49 | 2.23 | 4.22 | 7.42 | 1.83 | 1.56 | 1.54 | 22 | 15.85 |
| | 20 | 1.74 | 2.34 | 1.11 | 6.84 | 4.46 | 2.42 | 12.71 | 22 | 14.28 |
| Interlab (N=3) | 4 | 3.05 | 3.25 | 3.63 | 8.57 | 7.11 | 1.00 | 9.15 | 54 | 18.18 |
| | 10 | 9.56 | 0.25 | 1.09 | 11.70 | 5.30 | 1.99 | 10.64 | 34 | 15.85 |
| | 20 | 14.23 | 4.65 | 4.23 | 13.58 | 5.47 | 1.74 | 13.44 | 34 | 14.28 |

^a CODEX criteria include sample preparation

^b repeatability relative standard deviation(RSDr) calculated from Horwitz equation

Table 10 Recoveries of the seven N-nitrosamines spiked at three levels from three food matrices (Unit: %)

| Matrix | Conc. (μ g/kg sample) | NDMA | NMEA | NDEA | NDBA | NPIP | NPYR | NMOR | Acceptable Range | |
|-------------|-------------------------------|--------|--------|--------|-------|--------|--------|-------|------------------|--------|
| | | | | | | | | | AOAC | Codex |
| Flatfish | 4 (N=5) | 92.47 | 106.55 | 101.44 | 86.60 | 98.42 | 83.95 | 92.89 | 70-125 | 60-120 |
| | 10 (N=5) | 85.01 | 113.88 | 99.03 | 91.15 | 95.91 | 83.80 | 91.51 | 70-125 | 70-110 |
| | 20 (N=5) | 79.15 | 116.54 | 105.24 | 90.91 | 101.17 | 79.84 | 94.36 | 75-120 | 70-110 |
| Canned tuna | 4 (N=5) | 105.14 | 96.07 | 95.72 | 94.12 | 96.86 | 104.31 | 95.72 | 70-125 | 60-120 |
| | 10 (N=5) | 101.81 | 95.62 | 96.81 | 97.13 | 107.78 | 103.16 | 96.81 | 70-125 | 70-110 |
| | 20 (N=5) | 109.79 | 106.99 | 95.08 | 95.30 | 98.79 | 97.01 | 95.08 | 75-120 | 70-110 |
| Seaweed | 4 (N=7) | 91.19 | 100.46 | 101.38 | 99.47 | 102.20 | 97.40 | 96.42 | 70-125 | 60-120 |
| | 10 (N=7) | 91.56 | 119.55 | 100.33 | 95.64 | 95.22 | 98.53 | 95.95 | 70-125 | 70-110 |
| | 20 (N=7) | 91.10 | 114.20 | 102.09 | 97.81 | 99.95 | 99.51 | 95.92 | 75-120 | 70-110 |

3.1.4 방법검출한계(MDL) 및 방법정량한계(MQL)

분석법 검증을 통해 얻어진 방법검출한계 및 방법정량한계를 'Table 11'에 나타내었다.

Table 11 Method detection limit (MDL) and method quantitation limit (MQL) of seven N-nitrosamines in three food matrices (Unit: $\mu\text{g/kg}$ sample)

| Matrix | | NDMA | NMEA | NDEA | NDBA | NPIP | NPYR | NMOR |
|-------------|-----|------|------|------|------|------|------|------|
| Flatfish | MDL | 0.12 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.11 | 0.10 | 0.10 |
| | MQL | 0.34 | 0.30 | 0.30 | 0.30 | 0.34 | 0.30 | 0.30 |
| Canned tuna | MDL | 0.12 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.12 | 0.10 |
| | MQL | 0.37 | 0.30 | 0.30 | 0.30 | 0.30 | 0.37 | 0.30 |
| Seaweed | MDL | 0.17 | 0.13 | 0.11 | 0.10 | 0.10 | 0.10 | 0.10 |
| | MQL | 0.50 | 0.40 | 0.34 | 0.30 | 0.30 | 0.30 | 0.30 |

3.1.5 측정불확도

각 4단계 과정에 따른 합성상대불확도를 구한 후 표준불확도로 환산하는 과정을 거쳐 측정불확도를 구하였다. 시료 반복성은 저지방어류 매트릭스를 사용하여 15회 반복분석하였다. 그 결과 얻어진 불확도는 다음과 같았다(Table 12).

Table 12 Relative, standard, and expanded uncertainty for seven N–nitrosamines

| | | NDMA | NDEA | NMEA | NDBA | NPIP | NPYR | NMOR |
|--|-------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Sample | Combined relative uncertainty | 0.0714 | 0.0714 | 0.0714 | 0.0714 | 0.0714 | 0.0714 | 0.0714 |
| Sample preparation procedure | Combined relative uncertainty | 0.0194 | 0.0112 | 0.0091 | 0.056 | 0.0254 | 0.0262 | 0.034 |
| Calibration curve | Combined relative uncertainty | 0.0054 | 0.0052 | 0.0022 | 0.0055 | 0.0036 | 0.0029 | 0.0044 |
| Instrumental analysis | Combined relative uncertainty | 0.01 | 0.011 | 0.009 | 0.034 | 0.026 | 0.025 | 0.037 |
| Total relative uncertainty | | 0.075 | 0.073 | 0.073 | 0.097 | 0.08 | 0.08 | 0.088 |
| Total combined standard uncertainty (μ g/kg sample) | | 0.151 | 0.145 | 0.125 | 0.195 | 0.162 | 0.156 | 0.183 |
| Expanded uncertainty (μ g/kg sample) | | 0.302 | 0.29 | 0.29 | 0.391 | 0.325 | 0.312 | 0.366 |
| k (confidence interval 95%) | | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 |
| Final analysis result | | 2.019 | 1.980 | 1.995 | 2.013 | 2.024 | 1.946 | 2.091 |
| (μ g/kg sample) | | \pm 0.302 | \pm 0.290 | \pm 0.290 | \pm 0.391 | \pm 0.325 | \pm 0.312 | \pm 0.366 |

3.2 수산식품 내 니트로사민 함량분석

266개의 수산식품 시료에서 7종 니트로사민 함량을 조사한 결과, NDMA는 ND~89.96 $\mu\text{g/kg}$, NDEA는 ND~0.36 $\mu\text{g/kg}$, NDBA는 ND~1.85 $\mu\text{g/kg}$, NPIP는 ND~0.15 $\mu\text{g/kg}$, NPYR은 ND~1.98 $\mu\text{g/kg}$, NMOR는 ND~0.45 $\mu\text{g/kg}$, NMEA는 ND~0.19 $\mu\text{g/kg}$ 범위로 검출되었다. 각 니트로사민의 검출률을 비교하여 보면, NDMA가 80.83%로 가장 높은 검출률을 보였으며 다른 니트로사민은 NDBA 4.89%, NPYR 4.51%, NDEA가 4.14%로 비교적 낮은 검출률을 나타내었다. 종합적으로 살펴보았을 때 최고농도의 니트로사민이 검출된 시료는 명태, 말린 것이었다. 수산식품 시료의 7종 니트로사민 함량에 대한 평균 및 표준편차를 'Table 13'에 나타내었다.

'Table 14'에 각 니트로사민 별로 고농도가 검출된 시료를 상위 5개씩 나타내었다. NMEA와 NMOR의 경우는 해당 시료 외에는 검출된 시료가 없으므로 검출된 시료만을 순서대로 표기하였다.

Table 13 Occurrence of seven N-nitrosamines in fishes and fish products (Unit: $\mu\text{g/kg}$ sample)

| Food group | Sample | NDMA | NMEA | NDEA | NDBA | NPIP | NPYR | NMOR |
|------------|------------------|--------------------|----------------|-------|------|------|------|------|
| Fishes | 가오리-그대로 | 0.71 ± 0.05^a | — ^b | — | — | — | — | — |
| | 가오리-끓이기 | 1.49 ± 0.60 | — | — | — | — | — | — |
| | 메기-그대로 | trace ^c | — | — | — | — | — | — |
| | 메기-끓이기 | — | — | — | — | — | — | — |
| | 가다랭이, 반건-그대로 | 2.51 ± 4.34 | — | — | — | — | — | — |
| | 가다랭이, 반건-끓여 건져내기 | 3.20 ± 0.38 | — | — | — | — | — | — |
| | 가자미-굽기 | 2.86 ± 0.13 | — | — | — | — | — | — |
| | 가자미-그대로 | 0.44 ± 0.12 | — | trace | — | — | — | — |
| | 가자미-끓이기 | trace | — | — | — | — | — | — |
| | 가자미-air frying | 0.47 ± 0.02 | — | — | — | — | — | — |
| | 갈치-그대로 | 0.87 ± 0.54 | — | — | — | — | — | — |
| | 갈치-끓이기 | 0.75 ± 0.38 | — | — | — | — | — | — |
| | 갈치-부치기 | 1.39 ± 0.62 | — | — | — | — | — | — |
| | 고등어-그대로 | trace | — | — | — | — | — | — |

| | | | | | | | |
|-----------|------------------|-------|---|-------|---|---|---|
| 고등어-굽기 | 2.46 ± 2.13 | - | - | trace | - | - | - |
| 고등어-끓이기 | 3.74 ± 4.08 | - | - | - | - | - | - |
| 고등어-부치기 | trace | - | - | - | - | - | - |
| 자반고등어-그대로 | trace | - | - | - | - | - | - |
| 자반고등어-굽기 | 0.87 ± 0.07 | - | - | - | - | - | - |
| 자반고등어-부치기 | trace | - | - | - | - | - | - |
| 꽁치-그대로 | 5.31 ± 3.71 | trace | - | - | - | - | - |
| 꽁치-끓이기 | 5.67 ± 5.20 | - | - | - | - | - | - |
| 꽁치-부치기 | 13.31 ± 2.06 | - | - | - | - | - | - |
| 연어알-그대로 | - | - | - | - | - | - | - |
| 날치알-그대로 | - | - | - | - | - | - | - |
| 대구알-끓이기 | - | - | - | - | - | - | - |
| 명란-그대로 | 2.46 ± 0.19 | - | - | - | - | - | - |
| 명란-끓이기 | 1.92 ± 0.50 | - | - | - | - | - | - |
| 대구알-그대로 | 2.18 ± 0.71 | - | - | - | - | - | - |
| 넙치/광어-그대로 | - | - | - | - | - | - | - |

| | | | | | | | |
|---------------|-----------------|---|---|---|-------|---|---|
| 넙치/광어-끓이기 | - | - | - | - | - | - | - |
| 대구-그대로 | trace | - | - | - | - | - | - |
| 대구-끓이기 | 2.50 ± 0.63 | - | - | - | - | - | - |
| 대구-air frying | 4.29 ± 0.18 | - | - | - | - | - | - |
| 대구,말린것-그대로 | 1.63 ± 0.25 | - | - | - | - | - | - |
| 도루묵-그대로 | - | - | - | - | - | - | - |
| 도루묵-끓이기 | - | - | - | - | - | - | - |
| 대멸치-그대로 | 1.75 ± 0.52 | - | - | - | - | - | - |
| 대멸치-끓여 건져내기 | 1.15 ± 1.00 | - | - | - | - | - | - |
| 중멸치-그대로 | 1.60 ± 0.23 | - | - | - | - | - | - |
| 중멸치-볶기 | 1.72 ± 0.42 | - | - | - | - | - | - |
| 잔멸치-그대로 | 1.00 ± 0.22 | - | - | - | trace | - | - |
| 잔멸치-볶기 | 1.53 ± 0.18 | - | - | - | - | - | - |
| 동태-그대로 | 1.72 ± 0.72 | - | - | - | - | - | - |
| 동태-부치기 | 3.89 ± 0.88 | - | - | - | - | - | - |
| 동태-air frying | 7.20 ± 0.73 | - | - | - | - | - | - |

| | | | | | | | |
|---------------|-------------|-----------|---|---|---|---|---|
| 명태-그대로 | 3.46±0.85 | - | - | - | - | - | - |
| 명태-끓이기 | 2.58±0.47 | - | - | - | - | - | - |
| 명태,말린것-굽기 | 89.96±4.54 | 0.35±0.03 | - | - | - | - | - |
| 명태,말린것-그대로 | 58.46±50.64 | trace | - | - | - | - | - |
| 명태,말린것-끓이기 | 8.28±14.34 | - | - | - | - | - | - |
| 미꾸리-그대로 | - | - | - | - | - | - | - |
| 미꾸리-끓이기 | - | - | - | - | - | - | - |
| 방어-굽기 | 0.85±0.28 | - | - | - | - | - | - |
| 방어-그대로 | - | - | - | - | - | - | - |
| 방어-끓이기 | 0.50±0.19 | - | - | - | - | - | - |
| 방어-air frying | 0.49±0.28 | - | - | - | - | - | - |
| 뱅어,말린것-굽기 | 3.71±0.98 | - | - | - | - | - | - |
| 뱅어,말린것-그대로 | 3.21±1.28 | - | - | - | - | - | - |
| 뱅어,말린것-볶기 | 1.71±0.10 | - | - | - | - | - | - |
| 복어-그대로 | trace | - | - | - | - | - | - |
| 복어-끓이기 | trace | - | - | - | - | - | - |

| | | | | | | | |
|---------------|-----------------|-------|-------|-------|---|---|---|
| 복어-air frying | 0.64 ± 0.17 | - | - | - | - | - | - |
| 삼치-그대로 | - | - | - | - | - | - | - |
| 삼치-굽기 | 1.30 ± 0.13 | - | - | - | - | - | - |
| 삼치-끓이기 | 0.34 ± 0.11 | - | - | - | - | - | - |
| 아귀-그대로 | 0.83 ± 0.28 | - | - | - | - | - | - |
| 아귀-끓이기 | 0.97 ± 0.72 | - | - | - | - | - | - |
| 양태/장대-그대로 | - | - | - | - | - | - | - |
| 양태/장대-굽기 | - | - | trace | trace | - | - | - |
| 양태/장대-끓이기 | - | - | - | - | - | - | - |
| 연어-그대로 | - | - | - | - | - | - | - |
| 연어-부치기 | trace | - | - | - | - | - | - |
| 연어-air frying | 0.70 ± 1.22 | trace | - | - | - | - | - |
| 훈제연어-그대로 | trace | - | - | - | - | - | - |
| 임연수어-그대로 | - | - | - | - | - | - | - |
| 임연수어-굽기 | - | - | - | - | - | - | - |
| 임연수어-끓이기 | - | - | - | - | - | - | - |

| | | | | | | | |
|-----------------|-----------------|---|---|---|-----------------|---|---|
| 임연수어-air frying | - | - | - | - | - | - | - |
| 전어-그대로 | trace | - | - | - | - | - | - |
| 전어-끓이기 | trace | - | - | - | - | - | - |
| 전어-굽기 | 2.69 ± 0.28 | - | - | - | - | - | - |
| 조기-그대로 | 0.72 ± 0.26 | - | - | - | - | - | - |
| 조기-굽기 | 5.68 ± 1.13 | - | - | - | - | - | - |
| 조기-끓이기 | 0.80 ± 0.14 | - | - | - | - | - | - |
| 조기-부치기 | 1.24 ± 0.29 | - | - | - | - | - | - |
| 조기-찌기 | 0.77 ± 0.12 | - | - | - | - | - | - |
| 조기,염건품-그대로 | 0.41 ± 0.35 | - | - | - | - | - | - |
| 조기,염건품-굽기 | - | - | - | - | - | - | - |
| 조기,염건품-끓이기 | 0.38 ± 0.66 | - | - | - | 0.45 ± 0.77 | - | - |
| 조기,염건품-찌기 | 1.29 ± 0.35 | - | - | - | - | - | - |
| 쥐치,말린것-굽기 | 0.39 ± 0.09 | - | - | - | - | - | - |
| 쥐치,말린것-그대로 | trace | - | - | - | - | - | - |
| 쥐치,말린것-끓이기 | 0.52 ± 0.19 | - | - | - | - | - | - |

| | | | | | | | |
|---------------|-----------------|---|-------|---|---|---|---|
| 홍어-그대로 | 0.81 ± 0.25 | - | - | - | - | - | - |
| 홍어-끓이기 | 1.31 ± 0.99 | - | - | - | - | - | - |
| 홍어-찌기 | 1.07 ± 0.20 | - | - | - | - | - | - |
| 홍어,삭힌것-그대로 | 1.37 ± 0.14 | - | - | - | - | - | - |
| 조미포-그대로 | 1.36 ± 0.87 | - | - | - | - | - | - |
| 조미포-볶기 | 0.62 ± 0.04 | - | - | - | - | - | - |
| 빙어,말린것-그대로 | 1.14 ± 0.33 | - | - | - | - | - | - |
| 빙어,말린것-끓이기 | 0.69 ± 0.17 | - | - | - | - | - | - |
| 빙어,말린것-굽기 | 6.44 ± 0.76 | - | - | - | - | - | - |
| 대하-그대로 | trace | - | - | - | - | - | - |
| 대하-굽기 | trace | - | - | - | - | - | - |
| 대하-끓이기 | 0.55 ± 0.06 | - | - | - | - | - | - |
| 대하-볶기 | trace | - | trace | - | - | - | - |
| 대하-부치기 | trace | - | - | - | - | - | - |
| 대하-삶기 | trace | - | trace | - | - | - | - |
| 대하-air frying | 0.40 ± 0.03 | - | - | - | - | - | - |

| | | | | | | | |
|------------------|-----------------|---|-------|-----------------|---|---|---|
| 중하-그대로 | 0.44 ± 0.19 | - | - | - | - | - | - |
| 중하-굽기 | 1.33 ± 0.43 | - | - | 1.01 ± 0.26 | - | - | - |
| 중하-끓이기 | 1.18 ± 0.69 | - | - | - | - | - | - |
| 중하-볶기 | 0.97 ± 0.88 | - | - | - | - | - | - |
| 중하-부치기 | 0.31 ± 0.06 | - | - | - | - | - | - |
| 중하-삶기 | 0.22 ± 0.19 | - | - | - | - | - | - |
| 중하-air frying | 0.31 ± 0.07 | - | - | - | - | - | - |
| 각테일새우-그대로 | - | - | trace | - | - | - | - |
| 각테일새우-굽기 | 0.36 ± 0.14 | - | - | - | - | - | - |
| 각테일새우-끓이기 | - | - | - | - | - | - | - |
| 각테일새우-볶기 | trace | - | - | - | - | - | - |
| 각테일새우-부치기 | trace | - | - | - | - | - | - |
| 각테일새우-삶기 | - | - | - | - | - | - | - |
| 각테일새우-air frying | - | - | - | - | - | - | - |
| 새우,자건품-그대로 | 3.70 ± 0.26 | - | - | - | - | - | - |
| 새우,자건품-끓이기 | 1.36 ± 0.16 | - | - | - | - | - | - |

| | | | | | | | |
|------------|------------------|---|---|---|---|---|---|
| 새우, 자건품-볶기 | 18.66 ± 1.13 | - | - | - | - | - | - |
| 해파리-그대로 | - | - | - | - | - | - | - |
| 해파리-데치기 | - | - | - | - | - | - | - |
| 낙지-그대로 | trace | - | - | - | - | - | - |
| 낙지-끓이기 | 0.35 ± 0.06 | - | - | - | - | - | - |
| 낙지-볶기 | - | - | - | - | - | - | - |
| 세발낙지-그대로 | trace | - | - | - | - | - | - |
| 세발낙지-끓이기 | trace | - | - | - | - | - | - |
| 문어-그대로 | trace | - | - | - | - | - | - |
| 문어-끓이기 | 0.89 ± 0.35 | - | - | - | - | - | - |
| 문어-삶기 | 0.82 ± 0.10 | - | - | - | - | - | - |
| 오징어-그대로 | 0.79 ± 0.15 | - | - | - | - | - | - |
| 오징어-끓이기 | 1.72 ± 0.22 | - | - | - | - | - | - |
| 오징어-볶기 | 1.93 ± 1.20 | - | - | - | - | - | - |
| 오징어-부치기 | 1.07 ± 0.16 | - | - | - | - | - | - |
| 오징어-삶기 | 1.00 ± 0.11 | - | - | - | - | - | - |

| | | | | | | | | |
|-------------|-------------------|-----------------|---|---|---|---|---|---|
| | 오징어-air frying | 1.03 ± 0.40 | - | - | - | - | - | - |
| | 오징어, 말린것-그대로 | - | - | - | - | - | - | - |
| | 해삼-그대로 | - | - | - | - | - | - | - |
| | 해삼-볶기 | - | - | - | - | - | - | - |
| | 해삼-끓이기 | - | - | - | - | - | - | - |
| | 갑오징어- 그대로 | 1.10 ± 0.46 | - | - | - | - | - | - |
| | 갑오징어- 데치기 | 1.11 ± 0.31 | - | - | - | - | - | - |
| | 갑오징어- 볶기 | 1.03 ± 0.19 | - | - | - | - | - | - |
| | 갑오징어- 부치기 | 1.05 ± 0.02 | - | - | - | - | - | - |
| | 우뭇가사리-그대로 | 1.04 ± 0.47 | - | - | - | - | - | - |
| | 오징어, 말린것-굽기 | - | - | - | - | - | - | - |
| | 해삼, 말린것-불리기 후 끓이기 | - | - | - | - | - | - | - |
| | 해삼, 말린것-불리기 | 0.57 ± 0.09 | - | - | - | - | - | - |
| | 해삼, 말린것-불리기 후 볶기 | trace | - | - | - | - | - | - |
| | 해삼, 말린것-그대로 | - | - | - | - | - | - | - |
| Shellfishes | 꽃게, 암-그대로 | trace | - | - | - | - | - | - |

| | | | | | | | |
|------------|-----------------|---|---|---|---|---|---|
| 꽃게, 암-끓이기 | 0.42 ± 0.05 | - | - | - | - | - | - |
| 꽃게, 암-찌기 | 0.38 ± 0.22 | - | - | - | - | - | - |
| 꽃게, 수-그대로 | - | - | - | - | - | - | - |
| 꽃게, 수-끓이기 | 0.35 ± 0.06 | - | - | - | - | - | - |
| 꽃게, 수-찌기 | 0.34 ± 0.16 | - | - | - | - | - | - |
| 대게-그대로 | 0.51 ± 0.14 | - | - | - | - | - | - |
| 대게-끓이기 | 0.44 ± 0.25 | - | - | - | - | - | - |
| 대게-찌기 | 0.41 ± 0.37 | - | - | - | - | - | - |
| 가리비-굽기 | 0.79 ± 0.07 | - | - | - | - | - | - |
| 가리비-그대로 | 0.46 ± 0.28 | - | - | - | - | - | - |
| 가리비-끓이기 | 0.56 ± 0.30 | - | - | - | - | - | - |
| 고등/굴뱅이-그대로 | 0.44 ± 0.21 | - | - | - | - | - | - |
| 고등/굴뱅이-끓이기 | 0.54 ± 0.19 | - | - | - | - | - | - |
| 고등/굴뱅이-삶기 | 0.72 ± 0.32 | - | - | - | - | - | - |
| 굴-그대로 | trace | - | - | - | - | - | - |
| 굴-끓이기 | 0.63 ± 0.12 | - | - | - | - | - | - |

| | | | | | | | |
|--------------|-----------------|---|---|---|---|---|---|
| 굴-부치기 | - | - | - | - | - | - | - |
| 꼬막-그대로 | 0.36 ± 0.1 | - | - | - | - | - | - |
| 꼬막-끓이기 | 0.34 ± 0.01 | - | - | - | - | - | - |
| 꼬막-삶기 | 0.34 ± 0.08 | - | - | - | - | - | - |
| 우렁-그대로 | - | - | - | - | - | - | - |
| 우렁-끓이기 | trace | - | - | - | - | - | - |
| 우렁-삶기 | - | - | - | - | - | - | - |
| 맛조개-그대로 | 0.47 ± 0.03 | - | - | - | - | - | - |
| 맛조개-볶기 | 0.37 ± 0.11 | - | - | - | - | - | - |
| 맛조개-볶기 후 끓이기 | 0.46 ± 0.08 | - | - | - | - | - | - |
| 맛조개-부치기 | 0.52 ± 0.22 | - | - | - | - | - | - |
| 백합-그대로 | 0.52 ± 0.06 | - | - | - | - | - | - |
| 백합-끓이기 | trace | - | - | - | - | - | - |
| 백합-찌기 | - | - | - | - | - | - | - |
| 소라-그대로 | - | - | - | - | - | - | - |
| 소라-삶기 후 끓이기 | - | - | - | - | - | - | - |

| | | | | | | | | |
|---------------|-------------------|-----------------|---|---|---|---|---|---|
| | 소라-삶기 후 볶기 | 0.62 ± 0.22 | - | - | - | - | - | - |
| | 소라-삶기 | - | - | - | - | - | - | - |
| | 전복-그대로 | - | - | - | - | - | - | - |
| | 전복-끓이기 | - | - | - | - | - | - | - |
| | 전복-찌기 | trace | - | - | - | - | - | - |
| | 홍합-그대로 | 0.43 ± 0.17 | - | - | - | - | - | - |
| | 홍합-끓이기 | 0.41 ± 0.22 | - | - | - | - | - | - |
| | 홍합-볶기 | - | - | - | - | - | - | - |
| | 홍합-부치기 | 1.06 ± 0.48 | - | - | - | - | - | - |
| | 홍합, 자건품-그대로 | - | - | - | - | - | - | - |
| | 홍합, 자건품-끓이기 | - | - | - | - | - | - | - |
| | 홍합, 자건품-불리기 후 볶기 | - | - | - | - | - | - | - |
| | 홍합, 자건품-불리기 후 부치기 | - | - | - | - | - | - | - |
| | 성게알젓- 그대로 | 0.74 ± 0.1 | - | - | - | - | - | - |
| Fish products | 멸치젓-그대로 | 2.48 ± 0.15 | - | - | - | - | - | - |
| | 오징어젓-그대로 | 0.82 ± 0.13 | - | - | - | - | - | - |

| | | | | | | | |
|--------------------|-----------------|-------|-------|---|---|---|---|
| 어패류부산물젓-그대로 | 0.67 ± 0.08 | - | - | - | - | - | - |
| 어패류액젓-그대로 | - | - | - | - | - | - | - |
| 어패류액젓-끓이기 | - | - | - | - | - | - | - |
| 어패류액젓-볶기 | trace | - | - | - | - | - | - |
| 명란젓-그대로 | - | - | - | - | - | - | - |
| 새우튀김-그대로 | 0.36 ± 0.63 | trace | trace | - | - | - | - |
| 오징어튀김-그대로 | 0.37 ± 0.65 | trace | trace | - | - | - | - |
| 새우튀김,냉동-그대로 | - | - | - | - | - | - | - |
| 새우튀김,냉동-air frying | - | - | - | - | - | - | - |
| 튀긴어묵-그대로 | 0.38 ± 0.06 | - | - | - | - | - | - |
| 튀긴어묵-끓이기 | 0.42 ± 0.14 | - | - | - | - | - | - |
| 튀긴어묵-볶기 | trace | - | - | - | - | - | - |
| 전어묵-그대로 | 0.71 ± 0.36 | - | - | - | - | - | - |
| 전어묵-끓이기 | 0.86 ± 0.43 | - | - | - | - | - | - |
| 전어묵-볶기 | 1.51 ± 0.86 | - | - | - | - | - | - |
| 어묵핫바-그대로 | 1.09 ± 0.28 | - | - | - | - | - | - |

| | | | | | | | | |
|----------|--------------------|-----------|---|---|-----------|---|-------|---|
| seaweeds | 어묵햇바-데우기_전자레인지 | 0.86±0.01 | - | - | - | - | - | - |
| | 게맛살-그대로 | 0.91±0.26 | - | - | - | - | - | - |
| | 게맛살-볶기 | 1.11±0.24 | - | - | - | - | - | - |
| | 어리굴젓-그대로 | trace | - | - | - | - | - | - |
| | 조개젓-그대로 | 0.34±0.07 | - | - | - | - | - | - |
| | 김,구운것-그대로 | 1.16±0.58 | - | - | - | - | - | - |
| | 김,마른것-그대로 | 0.90±0.51 | - | - | - | - | - | - |
| | 김,마른것-굽기 | 1.07±0.6 | - | - | trace | - | - | - |
| | 김,마른것-air frying | 0.92±1.59 | - | - | 1.55±2.25 | - | trace | - |
| | 다시마-그대로 | trace | - | - | - | - | - | - |
| | 다시마,말린것-그대로 | 1.24±0.06 | - | - | - | - | - | - |
| | 다시마,말린것-끓이기 | - | - | - | - | - | - | - |
| | 다시마,말린것-air frying | 1.37±0.11 | - | - | - | - | - | - |
| | 다시마,튀긴것-그대로 | 3.37±0.28 | - | - | - | - | - | - |
| | 매생이-그대로 | trace | - | - | - | - | - | - |
| | 매생이-끓이기 | - | - | - | - | - | - | - |

| | | | | | | | |
|-----------------|-----------------|---|---|-----------------|-------|---|---|
| 매생이-부치기 | - | - | - | - | - | - | - |
| 미역-그대로 | 0.63 ± 0.32 | - | - | - | - | - | - |
| 미역-끓이기 | - | - | - | - | - | - | - |
| 미역,마른것-그대로 | 1.45 ± 0.21 | - | - | - | - | - | - |
| 미역,마른것-불리기 | - | - | - | - | - | - | - |
| 미역,마른것-볶기 후 끓이기 | - | - | - | - | - | - | - |
| 미역줄기-그대로 | trace | - | - | - | - | - | - |
| 미역줄기-볶기 | 0.37 ± 0.06 | - | - | - | - | - | - |
| 미역,염장품-그대로 | - | - | - | - | - | - | - |
| 톳-그대로 | 1.04 ± 0.25 | - | - | - | trace | - | - |
| 톳-데치기 | 0.34 ± 0.59 | - | - | - | - | - | - |
| 파래-그대로 | trace | - | - | - | - | - | - |
| 파래-볶기 | trace | - | - | - | - | - | - |
| 파래,말린것-그대로 | - | - | - | - | - | - | - |
| 파래,말린것-볶기 | - | - | - | 1.98 ± 1.36 | - | - | - |
| 조미김-그대로 | - | - | - | - | - | - | - |

| | | | | | | | |
|---------|-----------------|---|---|---|---|---|---|
| 김자반-그대로 | 1.17 ± 0.02 | - | - | - | - | - | - |
|---------|-----------------|---|---|---|---|---|---|

^a : average \pm standard deviation

^b -: Not detected

^c trace: MDL< trace <MQL

Table 14 Top five fishes and fish products, whose contents of each seven N-nitrosamines are high

| Rank | NDMA | NMEA | NDEA | NDBA | NPYR | NPIP | NMOR |
|------|-------------|-------------|---------------|-----------|-------------------|-------------------|-------------|
| 1 | 명태, 말린것-굽기 | 새우/패류, 젓-찌기 | 명태, 말린것-굽기 | 오징어튀김-그대로 | 파래, 말린것-볶기 | 김, 마른것-air frying | 조기, 염건품-끓이기 |
| 2 | 명태, 말린것-그대로 | 오징어, 말린것-굽기 | 새우튀김-그대로 | 새우튀김-그대로 | 김, 마른것-air frying | 파래, 말린것-볶기 | 툰-그대로 |
| 3 | 새우, 자건품-볶기 | - | 명태, 말린것-그대로 | 양태/장대-굽기 | 중하-굽기 | 쥐치, 말린것-끓이기 | 잔멸치-그대로 |
| 4 | 꽁치-부치기 | - | 오징어튀김-그대로 | 가자미-그대로 | 김, 마른것-굽기 | 쥐치, 말린것-그대로 | 툰-데치기 |
| 5 | 명태, 말린것-끓이기 | - | 연어-air frying | 대하-삶기 | 고등어-굽기 | 새우, 자건품-볶기 | - |

전반적으로 수산식품에서 NDMA가 높은 빈도로 검출되었으며, 특히 어류에서 주로 검출되는 것을 확인할 수 있었다. 앞서 언급한 바와 같이, 어류에는 DMA, TMA 등 니트로사민의 전구체로 작용할 수 있는 물질이 다른 식품에 비해 다량 존재하고 있으므로 DMA의 nitrosation을 통해 생성되는 NDMA의 함량이 높게 측정될 가능성이 높다. 성낙주(Sung, 1994)는 명태 시료를 대상으로 하여 일부 니트로사민 전구체의 함량을 분석한 결과, DMA는 24.3, 22.9 ~ 24.3 ppm (n=3), nitrate는 1.0 이하 ~ 16.3 ppm (n=3)의 함량을 보였다고 보고한 바 있다. 이렇듯 다수의 어류에서 검출된 높은 NDMA 함량은 어류 내에 존재하는 다량의 DMA가 니트로사민의 전구체로 작용하였기 때문으로 생각된다. 또, 니트로사민이 고농도로 검출되었던 시료들을 확인한 결과, 명태, 말린 것, 파래, 말린 것, 조기 염건품, 쥐치, 말린 것, 새우, 자건품 등 고농도가 검출된 대부분의 시료가 건조된 제품에 해당하는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 오징어 시료의 경우, 조리하지 않은 시료에서 $0.79 \pm 0.15 \mu\text{g/kg}$ 의 NDMA가 검출되었으며 오징어, 말린 것 시료는 조리하지 않았을 경우 오히려 NDMA가 불검출인 것으로 드러났다. 즉, 모든 건조된 시료가 반드시 기존 시료에 비해 높은 함량을 보이는 것은 아니므로, 수분함량 감소 등 건조 자체로 인한 특성보다 건조 과정에서의 오염이나 반응이 영향을 주었을 것으로 볼 수 있다. 성낙주(Sung, 1994)는 수산식품 건조를 위한 내장 제거과정에서 사용하는 물, 건조장의 오염, 특히 건조시 공기를 통한 오염 등이 수산 건제품이 높은 니트로사민 함량을 보이는 원인일 것으로 지적한 바 있다. 수산식품은 상술하였듯 DMA가 다량

존재하는 식품으로, 오염 등을 통해 아질산염이 유입될 경우 쉽게 니트로사민을 생성할 수 있어, 이에 대한 주의가 필요할 것으로 여겨진다.

결과 비교를 위하여 다른 연구에서 제시된 수산식품 내 니트로사민 함량의 범위를 다음과 같이 나타내었다(Table 15). 본 연구와 마찬가지로 수산식품 전반에 걸쳐 NDMA가 주로 검출된 것을 확인할 수 있었다. 고등어, 연어 등의 식품은 기존 연구에서 ND로 검출되었으나 본 연구에서는 일부 NDMA가 검출되었다. 참치통조림, 문어, 조개 등은 기존 연구에서 제시된 니트로사민 함량의 범위와 비교해보았을 때 평균 적으로 낮은 값을 나타내었다. 특히 건새우의 경우 조리하지 않은 시료에서 $3.70 \pm 0.26 \mu\text{g/kg}$, 끓인 시료에서 $1.36 \pm 0.16 \mu\text{g/kg}$, 볶은 시료에서 $18.66 \pm 1.13 \mu\text{g/kg}$ 의 NDMA가 검출되었는데, 표준편차를 감안하여도 기존 연구와 비교하여 보았을 때 낮은 편에 속하는 함량인 것을 확인할 수 있었다. 가장 높은 함량의 NDMA가 검출되었던 명태, 말린 것의 경우, 조리하지 않은 시료에서 $58.46 \pm 50.64 \mu\text{g/kg}$, 구운 시료에서 $89.96 \pm 4.54 \mu\text{g/kg}$, 끓인 시료에서 $8.28 \pm 14.34 \mu\text{g/kg}$ 의 NDMA가 검출되었다. 이는 기존 연구자료와 비교해 보았을 때 높은 값이라 볼 수 있으나, 기존 연구자료의 NDMA 함량 범위가 매우 넓고, 이 연구의 결과값의 표준편차 또한 매우 커 엄밀히 단정짓기는 어렵다.

종합적으로 고려해보았을 때, 한국에서 수산식품의 니트로사민

오염도는 다른 국가에 비해 특별히 높은 값을 나타낸다고 보기는 어렵다. 하지만 기본적으로 수산식품 자체의 니트로사민 함량이 비교적 높은 편에 속하고, 특히 다른 연구결과에 비해 상대적으로 높은 함량인 것으로 생각되는 고등어, 연어, 명태 등이 일반적으로 사람들이 주로 섭취하는 어류임을 감안한다면 이에 대하여 주의를 기울일 필요가 있을 것으로 생각된다.

Table 15 N-nitrosamine contents in fishes of previous studies

| Fishes and fish products | NDMA | NMEA | NDEA | NDBA | NPIP | NPYR | NMOR | Reference |
|---|-----------|------|--------|------|------|------|------|---|
| Shrimp meat | 2.7–26.1 | – | – | – | – | – | – | Penttilä, Pirjo–Liisa, Leena Räsänen, Sinikka Kimppa. 1990 |
| Dried shrimp | 5.4–131.5 | – | – | – | – | – | – | Penttilä, Pirjo–Liisa, Leena Räsänen, Sinikka Kimppa. 1990 |
| Mackerel | – | – | – | – | – | – | – | Yurchenko, S., Mölder, U. 2006. |
| Salmon | – | – | – | – | – | – | – | M. Yamamoto, R. Iwata, H. Ishiwata, T. Yamada, A. Tanimura, 1984 |
| Canned tuna | ND–8.3 | – | ND–2.0 | – | – | – | – | M. Yamamoto, R. Iwata, H. Ishiwata, T. Yamada, A. Tanimura, 1984 |
| Clams | 1.6 | – | – | – | – | 0.4 | – | B.-G. Österdahl, 1988 |
| Octopus | 4.8–7.3 | – | – | – | – | – | – | S. J. Lee, J. H. Shin , N. J. Sung , J. G. Kim, J. H. Hotchkiss. 2003 |
| Anchovy | 1.0–1.59 | – | – | – | – | – | – | S. J. Lee, J. H. Shin , N. J. Sung , J. G. Kim, J. H. Hotchkiss. 2003 |
| Shrimp | 1.9–15.5 | – | – | – | – | – | – | S. J. Lee, J. H. Shin , N. J. Sung , J. G. Kim, J. H. Hotchkiss. 2003 |
| Alaska pollack | 7.7–46.9 | – | – | – | – | – | – | S. J. Lee, J. H. Shin , N. J. Sung , J. G. Kim, J. H. Hotchkiss. 2003 |
| Dried alaska pollack | 8.2–55.5 | – | – | – | – | – | – | Sung, 1994 |
| The range from minimum to maximum (μ g/kg sample) / –, ND : Not Detected | | | | | | | | |

III. 식품 내 니트로사민 노출량 평가

1. 서론

TDS 는 섭취 상태의 식품을 분석함으로써 실제 소비상태에 가까운 유해물질의 함량을 확인할 수 있을 뿐만 아니라, 이를 통해 섭취량 평가를 진행할 수 있다는 점에서도 다른 일반적인 모니터링 기법과 차별화되는 특성을 가진다. TDS 는 분석대상 선정에 있어 섭취량 자료를 기반으로 하여 주 섭취 식품군을 포괄하는 식품목록을 선정하여 진행하기 때문에, 실제 섭취량에 기반한 식품 내 유해물질의 노출량 평가를 진행하기에 용이하다(Nathalie, 2012). 이는 단순히 식품 내 유해물질의 함량을 분석하는 데에 그치지 않고, 노출량 평가를 통해 실질적인 유해물질의 위험도 및 안전성에 대해 평가할 수 있다는 것을 의미한다. 뿐만 아니라, 유해물질의 관리에 있어 위험도를 기준으로 한 우선순위를 정할 수 있으며, 이를 기반으로 유해물질 관리에 대한 대책 수립 및 관련 법규 제정 등에 도움을 줄 수 있다(FDA, 2016). 이러한 점에서 TDS 를 통한 식품 내 유해물질의 노출량 평가는 중요한 의의를 가진다.

따라서, 이 연구에서는 앞서 진행한 실험을 통해 분석한 수산식품 시료 내의 니트로사민 함량에 대한 데이터와,

서정은(Seo, 2016)과 박종은(Park, 2015)의 실험 결과로 얻어진
농산물 및 축산물에 대한 니트로사민 함량 데이터를 통합하여
이를 국민건강영양조사에서 시행한 섭취량 자료에 적용하였다.
또한, 노출량을 계산한 결과를 바탕으로 노출안전역(MOE)을
계산하여 노출량 평가를 실시하였다. 실제 섭취량 반영을 위한
국민건강영양조사 자료는 2014년도 24시간 회상법 자료를
사용하였다.

2. 연구 방법

2.1. 식품 매칭

앞서 니트로사민 함량 분석 시 분석대상 선정과정에서 2차 코드를 기준으로 분류하여 다소비 및 다빈도 식품을 선정하였으므로, 노출량 평가에서도 2차코드를 기준으로 하여 섭취량 자료와 함량 분석 자료를 1:1매칭하도록 하였다. 그러나, 국민건강영양조사에서 출현하였지만 대표식품으로 선정되지 못한 비대표식품의 경우 서식환경, 생태학적 분류기준, 매질, 식품의 건조여부 등의 기준을 복합적으로 적용하여 유사한 특성을 가지는 대표식품에 mapping 하도록 하였다. 니트로사민의 경우 수분함량 및 수분함량이 변화되는 조리법에 함량변화가 많은 영향을 받는 물질이므로 이러한 부분이 mapping 시 고려되도록 하였다. 국민건강영양조사 섭취량 자료에서 출현하였던 비대표식품을 대표식품에 mapping한 내역을 표로 나타내면 다음과 같다(Table 16).

Table 16 Mapping pattern for extra food samples

| Food groups | Food | Mapped to |
|----------------------------|--------------------------|--------------|
| Cereal and cereal products | 건빵; 만주,모나카; 한과,유과, 한과,다식 | 과자,비스켓,쿠키 |
| | 중면; 쫄면 | 국수,말린것 |
| | 칼국수,반건면 | 국수,생면 |
| | 피자 | 군만두 |
| | 메밀 | 메밀국수/냉면국수,생것 |
| | 누룽지; 미음 | 흰죽 |
| | 귀리; 엿기름 | 보리 |
| | 밀 | 밀가루 |
| | 푸딩,커스터드 | 빵,카스테라 |
| | 파이 | 케이크 |
| Potatoes and starches | 돼지감자 | 감자 |
| | 마; 토란 | 고구마 |
| | 곤약 | 우뭇가사리,우무 |
| Sugar and sugar products | 로얄젤리 | 꿀 |
| | 당밀/시럽; 사탕무; 엿 | 물엿/조청 |
| | 양갱 | 빵,잼,팥소 등 |
| | 과당; 포도당 | 설탕 |

| | | |
|------------------------------|--|----------|
| | 젤라틴,디저트용분말 | 돼지고기, 곱창 |
| | 작두콩 | 강낭콩 |
| Legume legume products | and 녹두; 녹두,삶은것; 동부; 동부,말린것 | 팥, 마른것 |
| | 비지; 쥐눈이콩 | 대두, 마른것 |
| | 마가목열매; 마카다미아; 캐슈넛; 피스타치오넛; 피칸 | 땅콩 |
| Nuts and seeds | 코코넛; 코코넛밀크 | 커피프림 |
| | 도토리 | 밤 |
| | 머루씨 | 호박씨 |
| | 야콘 | 고구마 |
| | 머위; 머위,말린것 | 고구마줄기 |
| | 고비; 고비,말린것 | 고사리 |
| | 김치,고들빼기김치; 김치,무청김치; 김치, 유채김치; 김치,유채물김치 | 김치,열무김치 |
| Vegetables | 가시오가피순; 구지뽕잎; 아주까리잎; 엄 나무잎; 콩잎; 파슬리; 호박잎; 홍화잎 | 깻잎 |
| | 비트,피클; 울외장아찌/나라쓰게 | 단무지 |
| | 곤드레,말린것; 곤달비 | 췌뿌리 |
| | 더덕; 더덕,분말 | 도라지 |
| | 마늘쥌; 마늘,꿀절임; 산마늘 | 마늘 |
| | | |

| | |
|---|------|
| 비트; 콜라비 | 무 |
| 갯; 고구마잎; 고들빼기; 열무; 유채 | 무청 |
| 채소국물 | 물 |
| 가중나물; 고수; 공심채; 날개콩; 돌나물; 부지깅이,말린것; 삼나물,말린것; 세발나 물; 셀러리; 명일엽/신선초; 쑥부쟁이; 참 나물; 참나물,말린것; 홀잎나물 | 미나리 |
| 다채; 쌈추; 청경채 | 배추 |
| 보리순; 원추리 | 부추 |
| 두릅; 아스파라거스 | 브로콜리 |
| 양하 | 생강 |
| 죽순 | 숙주나물 |
| 국화,꽃잎,말린것; 물쑥; 민들레; 바실; 새 싹채소; 쑥; 쑥,삶은것; 치커리 | 쑥갓 |
| 근대 | 아욱 |
| 동아; 박; 박오가리,말린것; 박오가리,삶은 것; 늙은호박; | 애호박 |
| 호박,호박고지; 단호박 | |
| 꽃양배추; 적겨자; 케일; | 양배추 |
| 씀바귀,뿌리 | 우엉 |
| 고추냉이,잎,줄기; 곰취; 곰취,말린것; 마 타리; 비름; 씀바귀; 엉겅퀴; 영아자; 질경 이; 참죽,말린것; 취나물,말린것 | 취나물 |

| | | |
|-----------|---|-----------|
| | 당귀; 둥글레,말린것 | 쑤뿌리 |
| | 염교/락교 | 파 |
| Mushrooms | 만가닥버섯, 생것; 싸리버섯; 아위버섯; 능이버섯 | 느타리버섯 |
| | 석이버섯 | 목이버섯, 마른것 |
| | 버들송이버섯 | 양송이버섯 |
| | 상황버섯; 영지버섯,말린것 | 표고버섯 |
| Fruits | 감,잼 | 감 |
| | 그рей프후르츠,자몽,주스; 레몬,과즙 | 오렌지,주스 |
| | 잼,꿀; 금귤; 유자; 유자,과피,분말 | 꿀 |
| | 꿀,과일주스,농축과즙 | 꿀,과일주스 |
| | 산딸기; 오디; 복분자 | 딸기 |
| | 코코넛,생것 | 땅콩 |
| | 구아바; 두리안,생것; 룡간스; 리치; 망고; 매실; 매실,염건; 무화과; 무화과,말린것; 버찌; 복숭아,잼; 살구; 살구,말린것; 살구,잼; 아보카도; 앵두; 파파야 | 복숭아 |
| | 모과; 사과,잼; 산수유 | 사과 |
| | 그рей프후르츠,자몽; 라임; 레몬; 마말레이드 | 오렌지 |
| | 라임,과즙; 패션후르츠,주스 | 오렌지,주스 |

| | | |
|--------------------------|---|------------|
| | 다래 | 키위 |
| | 파인애플,주스; 후르츠샐러드/칵테일 | 파인애플 |
| | 머루; 블루베리; 잼,블루베리; 석류; 크랜베리; 크랜베리,주스,칵테일; 포도,잼 | 포도 |
| | 머루,과즙 | 포도,주스 |
| | 고래고기 | 다랑어 |
| | 꿩고기; 메추라기고기 | 닭고기 |
| | 순대 | 당면 |
| | 멧돼지고기 | 돼지고기 |
| Meats and meat products | 개구리 | 미꾸리 |
| | 양고기; 염소고기/산양고기; 토끼고기 | 쇠고기,수입우 |
| | 닭육수 | 쇠고기,족,사골국물 |
| | 칠면조고기 | 오리고기 |
| Eggs | 거위알; 기러기알; 오리알 | 달걀 |
| | 가재 | 게 |
| | 전갱이; 군평선이; 놀래기; 농어; 전갱이,말린것 | 고등어 |
| Fishes and fish products | 새꼬막 | 꼬막 |
| | 애꼬치; 양미리; 양미리,말린것; 학꽂치 | 꽂치 |
| | 달고기; 박대; 서대 | 넙치/광어 |

| | | |
|----------|--|-------------|
| | 상어; 초어; 황새치 | 다랑어 |
| | 어류국물; 어묵국물 | 대멸치-끓여 건져내기 |
| | 동사리; 동자개; 모래무지; 문절망둑; 물메기; 붕어; 붕어,구운것; 붕어,삶은것; 산천어; 송어; 쏘가리; 잉어; 피라미; 향어/메기 이스라엘잉어; 꼼치, 생것; 동자개(빠가사리), 생것 | |
| | 밴댕이; 웅어; 정어리 | 꼼치 |
| | 밴댕이,자건품 | 멸치,자건품 |
| | 개량조개; 개조개; 동죽; 북방대합; 새조개; 우럭조개; 피조개,통조림 | 백합 |
| | 볼기우럭; 적어; 점줄우럭 | 볼락 |
| | 어패류부산물 | 어류젓 |
| | 성게 | 어패류알젓 |
| | 꿀뚜기 | 오징어 |
| | 꿀뚜기,자건품 | 오징어, 말린것 |
| | 황매통이 | 임연수어 |
| | 청어 | 전어 |
| | 노래미; 다금바리; 민어; 민어,반건; 보리멸; 불불낙; 삼세기; 성대; 쥐노래미 | 조기 |
| Seaweeds | 청태, 마른것 | 김 |

| | | |
|----------------|---|------------|
| | 곰피(말린것); 청각, 생것; 청각,마른것 | 다시마,말린것 |
| | 다시마국물 | 물 |
| | 모자반, 생것 | 미역 |
| | 모자반, 마른것 | 미역,마른것 |
| Dairy products | 모유 | 우유 |
| | 쇠기름(우지) | 쇠고기,수입우 |
| Oils | 닭기름; 돼지기름; 땅콩기름; 쌀겨기름(미강유); 혼합식물성유 | 콩기름 |
| | 마른잎차,분말; 치커리차,말린것 | 녹차,말린것/분말 |
| | 열매/곡류차,말린것/볶은것; 울무차,분말 | 미숫가루/선식/생식 |
| | 계피차,분말; 도라지차; 한방차,분말; 과일차,당절임; 인삼차,과립; 홍삼차,분말 | 설탕 |
| Beverages | 럼; 보드카 | 소주 |
| | 음료류, 셰이크 | 우유 |
| | 드라이진; 브랜디; 칵테일 | 위스키 |
| | 코코아,분말 | 커피,인스턴트,분말 |
| | 삼페인 | 포도주 |
| | 핫소스 | 칠리소스 |
| Seasonings | 파슬리, 마른것 | 깻잎 |
| | 계피,분말 | 녹차,말린것/분말 |

| | | |
|-----------------------|---------------------|-----------|
| Ready to eat products | 청국장,분말 | 대두 |
| | 타르타르소스 | 마요네즈 |
| | 라면/우동,조미스프 | 분말조미료 |
| | 스파게티소스,분말 | 토마토,페이스트 |
| | 양념통닭소스; 피자소스 | 토마토케첩 |
| | 산초가루 | 후추,분말 |
| | 스파게티 | 국수,말린것 |
| | 튀김조리 (김말이튀김,튀긴것 등) | 당면 |
| | 녹두전,냉동 | 대두 |
| | 완자,채소 | 두부 |
| | 볶음류조리 (떡볶이,조리 등) | 떡,가래떡/백설기 |
| | 스프,가루,인스턴트; 스프,조리한것 | 밀가루 |
| Other products | 밥,볶음밥/덮밥 | 백미 |
| | 인스턴트국 | 분말조미료 |
| | 햄버거패티 | 쇠고기,수입우 |
| | 완자,어패류 | 어묵 |
| | 조림류조리 (연근조림,조리 등) | 연근 |
| | 그라탕/스튜 | 카레소스 |
| | 프로폴리스 | 꿀 |
| | | |

| | |
|----------------------------------|------------|
| 뽕잎,분말; 삼백초,말린것; 송화,화분; 월계수잎, 마른것 | 녹차,말린것/분말 |
| 술잎,추출물; 수세미수액 | 녹차,침출액 |
| 누에동충하초,마른것 | 느타리버섯 |
| 누에,분말; 번데기 | 닭고기 |
| 고로쇠나무수액; 참나무수액 | 물 |
| 이유식 | 미숫가루/선식/생식 |
| 팽창제/베이킹 파우더 | 밀가루 |
| 돌복숭아,추출물 | 복숭아 |
| 메뚜기 | 닭고기 |
| 술잎 | 시금치 |
| 허브 | 쪽갓 |
| 홍삼 | 인삼 |
| 선인장 | 채소음료 |

2.2. 조리법 매칭

시료 목록 작성 시 대표 조리법을 선정하여 주로 사용하는 조리법과 주로 소비되는 식품이 서로 pair를 이루어 매칭하도록 하였으나, 실제 섭취량 데이터에는 대표 조리법으로 선정되지 못한 조리법으로 조리된 식품 또한 존재하였다. 비대표 조리법이 적용된 식품의 경우 사용 매질의 종류, 조리법 분류에 따른 평균 식품 온도 및 조리시간의 유사성 등을 고려하여 가장 유사한 조리법으로 대체하여 매칭하도록 하였다. 또한 한 가지 이상의 조리법을 적용하여 조리된 식품의 경우, 마찬가지로 니트로사민은 수분함량의 변화에 함량 변화가 많은 영향을 받는 물질이므로 수분함량에 영향을 주는 조리법을 우선하도록 하였다. 구체적인 조리법 대체 원칙은 다음과 같다(Table 17).

Table 17 Mapping pattern for extra cooking methods

| Cooking method | Mapped to |
|----------------|---------------------------------|
| 끓이기 | 밥>삶기>데치기>찌기>볶기>부치기>굽기>튀기기>air |
| 데치기 | 삶기>찌기>끓이기>볶기>부치기>튀기기>air |
| 삶기 | 데치기>찌기>끓이기>밥>볶기>부치기>굽기>튀기기>air |
| 찌기 | 데치기>삶기>끓이기>밥>볶기>부치기>튀기기>air |
| 볶기 | 부치기>굽기>튀기기>air>찌기>데치기>삶기>끓이기> 밥 |
| 부치기 | 볶기>튀기기>굽기>air>찌기>데치기>삶기>끓이기>밥 |
| 굽기 | air>튀기기>부치기>볶기>찌기>데치기>삶기>끓이기>밥 |
| 튀기기 | 부치기>볶기>굽기>air>찌기>데치기>삶기>끓이기>밥 |
| Air | 튀기기>굽기>부치기>볶기>찌기>데치기>삶기>끓이기>밥 |
| 복합조리 | 끓이기>삶기>데치기>찌기>굽기>air>튀기기>볶기>부치기 |

2.3. 통계 분석

니트로사민의 노출량 평가를 위해 통계프로그램으로 R i386 3.3.2를 이용하였다. 먼저 2014년도 국민영양건강조사에 노출되었던 데이터 목록을 대상으로 식품목록과 조리법목록을 나누어 각각의 항목에 대한 코드를 매긴 후, 국민영양건강조사 결과와 실험 데이터에 각각 매칭하여 해당 코드를 기준으로 통합하였다. 식품코드는 해당 식품의 식품군 및 종, 속 등 생물학적 분류를 기반으로 하였으며, 조리법 코드는 주요 조리법을 기준으로 하여 복합조리를 반영할 수 있도록 하였다. 각 식품 목록에 식품코드를 적용하고, 국민건강영양조사 음식코드 목록에 각 음식별로 해당하는 조리법을 적용 후 코드를 통합하며 데이터를 매칭하였다. 음식의 주요 조리법과 해당 재료에 대한 조리법이 일치하지 않는 경우는 별도로 조정하도록 하였다. 종합한 결과를 이용, 분석대상의 1일 평균 섭취 추정량과 각 재료별 니트로사민 함량을 곱한 결과에 국민영양건강조사 평균 체중을 나눈 값으로 니트로사민 노출량을 계산하였다.

2.4. 노출안전역 평가

계산된 결과를 바탕으로 노출안전역(MOE)을 계산하였다. MOE는 기존에 계산된 reference point를 식품 내 니트로사민 함량과 식품 섭취량을 이용하여 계산된 일일인체노출추정량으로 나눈 값으로, 다음과 같은 수식(Equation 3)을 이용해 산출하였다(COC, 2007).

$$\text{MOE} = \frac{\text{Reference point (BMD)} (\text{mg/kg bw/day})}{\text{일일인체노출량} (\text{mg/kg bw/day})} \text{----- (Eqn.3)}$$

산출에 이용된 BMDL₁₀ 값은 NDMA의 경우 J. O'Brien이 간 발암성에 대하여 제시한 62 $\mu\text{g/kg b.w/day}$ 를 사용하였으며, NDEA의 경우 SCCS (Scientific Committee on Consumer Safety)에서 total liver tumor에 대하여 제시한 18 $\mu\text{g/kg b.w/day}$ 를 이용하였다(J. O'Brien, 2006; SCCS, 2012).

3. 결과 및 고찰

2014년부터 2016년까지 진행된 농·축·수산물식품에 대한 니트로사민 함량 조사를 통해 얻어진 자료를 바탕으로 하여 2014년도 섭취량에 대한 한국인의 니트로사민 노출량을 평가하였다. 섭취군을 성별, 연령별로 나누어 각 니트로사민의 평균 하루 섭취량을 구한 결과를 'Table 18'과 'Table 19'에 나타내었다. 또, 식품군에 따라 평균 일일 섭취량을 구한 결과를 'Table 20'에 나타내었다.

Table 18 Estimated daily intake of N–nitrosamine depending on gender (Unit: $\mu\text{g/kg bw/day}$)

| | NDMA | NMEA | NDEA | NDBA | NPIP | NMOR | NPYR |
|--------|-------|------|-------|-------|------|------|------|
| Male | 24.24 | 0 | 10.09 | 11.66 | 0.37 | 0.12 | 0.51 |
| Female | 23.40 | 0 | 10.37 | 11.80 | 0.35 | 0.11 | 0.49 |
| Total | 23.77 | 0 | 10.24 | 11.74 | 0.36 | 0.11 | 0.50 |

table 19 Estimated daily intake of *N*-nitrosamine depending on age (Unit: $\mu\text{g/kg bw/day}$)

| | NDMA | NMEA | NDEA | NDBA | NPIP | NMOR | NPYR |
|-------|-------|------|-------|-------|------|------|------|
| 1-2 | 7.61 | 0 | 5.86 | 5.93 | 0.28 | 0.03 | 0.17 |
| 3-6 | 14.25 | 0 | 8.31 | 8.44 | 0.40 | 0.06 | 0.29 |
| 7-12 | 21.62 | 0 | 8.94 | 9.25 | 0.40 | 0.14 | 0.37 |
| 13-19 | 14.40 | 0 | 6.23 | 5.73 | 0.33 | 0.11 | 0.36 |
| 20-64 | 24.53 | 0 | 9.97 | 9.91 | 0.37 | 0.12 | 0.52 |
| 65< | 30.00 | 0 | 13.68 | 20.56 | 0.35 | 0.12 | 0.63 |

Table 20 Contribution of food groups to estimated daily intake of *N*-nitrosamines (Unit: %)

| | NDMA | NMEA | NDEA | NDBA | NPIP | NMOR | NPYR |
|----------------------------|-------|------|-------|------|-------|------|-------|
| Cereal and cereal products | 5.93 | 0 | 15.72 | 1.28 | 2.7 | 20 | 0 |
| Potatoes and starches | 0.88 | 0 | 27.25 | 0.09 | 0 | 0 | 2.04 |
| Sugar and sugar products | 0.13 | 0 | 0 | 0.26 | 0 | 0 | 0 |
| legume and legume products | 1.18 | 0 | 4.3 | 0.43 | 0 | 0 | 0 |
| Nuts and seeds | 0.04 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Vegetables | 45.04 | 0 | 22.27 | 9.38 | 13.51 | 30 | 30.61 |
| Mushrooms | 2.35 | 0 | 0.1 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Fruits | 1.72 | 0 | 8.3 | 2.73 | 0 | 0 | 0 |
| Meats and meat products | 1.47 | 0 | 0.2 | 0.26 | 2.7 | 10 | 0 |
| Eggs | 0.76 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Fishes and fish | 25.44 | 0 | 0.1 | 0 | 0 | 0 | 2.04 |

| | | | | | | | |
|--------------------------|------|---|-------|-------|-------|----|-------|
| products | | | | | | | |
| Seaweeds | 0.17 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Dairy products | 0.34 | 0 | 0 | 0 | 8.11 | 10 | 2.04 |
| Oils | 2.57 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Beverages | 5.72 | 0 | 4.3 | 1.45 | 0 | 10 | 4.08 |
| Seasonings | 6.18 | 0 | 17.48 | 84.14 | 72.97 | 20 | 59.18 |
| Ready-to-eat products | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| Other products | 0.08 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |

성별, 연령에 관계 없이 NDMA가 가장 높은 섭취량을 나타내었다. 이는 대부분의 식품에서 NDMA가 가장 높은 함량을 보이기 때문에, 높은 함량이 반영된 결과일 것으로 생각된다. 그 다음으로는 NDBA와 NDEA가 높은 기여도를 보였으며 NPIP, NPYR, NMOR의 기여도는 상대적으로 낮은 것으로 드러났다. NMEA는 타 니트로사민에 비해 노출량이 매우 미미하여 큰 영향을 주지 않는 것으로 평가되었다.

노출량이 가장 높은 것으로 생각된 NDMA의 노출량에 기여하는 식품군의 비율을 살펴보면, 가장 큰 비중을 차지하는 것은 채소류(45.04%)였으며, 그 다음으로 높은 비중을 차지하는 것은 어패류 및 어류가공품(25.44%) 그리고 조미료(6.18%), 음료 및 주류(5.72%) 순인 것으로 드러났다. 채소류의 높은 노출량은 김치류에서 비롯되었을 것으로 생각된다. 김치류는 발효식품으로, 니트로사민이 발효과정에서 생성되기 때문에 니트로사민 함량이 높게 나타날 가능성이 있으며 한국인이 주로 섭취하는 식품 중 하나이기도 하다. 실제 니트로사민 함량분석결과 배추김치의 경우 평균 2.37 $\mu\text{g/kg}$, 깍두기의 경우 평균 1.42 $\mu\text{g/kg}$ 정도의 함량을 나타내었다. 어패류 및 어류가공품의 NDMA 노출량 기여도는 상술한 바와 같이 어류 내 높은 Dimethylamine (DMA) 함량으로 인하여 어류 전반에서 NDMA가 높은 수준의 함량을 나타냈기 때문인 것으로 여겨진다. 조미료와 음료 및 주류의 NDMA 노출량 기여도는 각각 후추 등 조미료의 높은 니트로사민 함량과 커피 섭취량에 영향을 받은 것으로 판단된다. 커피 외의 다른 음료에서는

기타탄산음료에서 평균 $1.92 \mu\text{g/kg}$ 의 NDMA가 검출된 것을 제외하고는 높은 수준의 NDMA가 검출되지 않았다. 특히 주류의 경우는 위스키에서만 $0.5 \mu\text{g/kg}$ 미만의 NDMA, NPYR, NMOR이 검출되었으며 다른 시료에서는 니트로사민이 검출되지 않았다. 반면 알커피의 경우 끓인 물을 추가하여 조리했을 때 평균 $206.42 \mu\text{g/kg}$ 의 NDMA가 검출된 바 있으며, 끓인 물을 추가하여 조리한 커피믹스 시료의 경우 평균 $9.05 \mu\text{g/kg}$ 의 NDMA를 나타내었다.

식품군별 NDEA 섭취량에 기여하는 정도를 살펴보면, 감자 및 전분류(27.25%)가 가장 높은 기여도를 나타낸 것을 확인할 수 있다. 그 뒤로, 채소류(22.27%), 조미료류(17.48%), 곡류 및 곡류가공품(15.72%)이 차례로 높은 비중을 차지하였다. 감자 및 전분류의 경우 끓인 감자 시료, 볶은 감자 시료 등에서 각각 평균 $1.58 \mu\text{g/kg}$, $1.49 \mu\text{g/kg}$ 로 비교적 높은 함량의 NDEA를 나타내었다. 기본적으로 감자, 전분류에 해당하는 시료의 니트로사민 함량이 비교적 높고, 또 전분류는 빵이나 면 등의 형태로 밥 외에도 주식으로 이용되기 쉬운 형태로 그 섭취량이 많기 때문에 종합적으로 높은 기여도를 나타냈을 것이라 판단할 수 있다. 그리고 니트로사민 함량 조사에서 NDEA가 검출되었던 결과를 보면, 사람들이 주로 섭취하는 배추김치의 경우 생 것은 평균 $0.26 \mu\text{g/kg}$, 볶은 김치는 평균 $0.42 \mu\text{g/kg}$ 를 나타내었으며 묵은지 에서 평균 $0.58 \mu\text{g/kg}$, 총각김치에서 평균 $0.67 \mu\text{g/kg}$ 가 검출되는 등 전반적으로 높은 함량을 나타내었다. 또한, 상추에서 평균 $1.33 \mu\text{g/kg}$, 시금치 데친 것에서 평균 1.14

µg/kg가 검출되어 채소류에서 비교적 NDEA의 함량이 높음을 확인할 수 있었다. 이외에 알커피에서 평균 75.64 µg/kg의 NDEA가 검출되었으며, 과실류나 조미료류 등에서도 높은 수준의 NDEA가 검출되었다. 그러나 음료나 디저트로 소비되는 커피, 과실류, 조리 시 미량을 사용하는 후추 등에 비해 김치류는 식사의 주 반찬으로 1인당 섭취량이 높기 때문에 이들에 비해 니트로사민 섭취량에 기여하는 바도 큰 것으로 추측할 수 있다.

섭취량 평가 중 비교적 섭취량이 높은 것으로 파악된 NDMA와 NDEA에 대하여 노출안전역(MOE)을 산출하였다. 계산 결과 NDMA에 대한 MOE 값은 6,161,278, NDEA에 대한 7,506,329로 나타났다. COC (Committee on carcinogenicity of chemicals in food, consumer products and the environment) 에서 발표한 기준에 따르면 MOE 값이 1,000,000 이상일 경우 위해영향을 감소시키기 위한 별도의 관리가 필요하지 않은 것으로 여겨진다(COC, 2007). NDMA와 NDEA의 식품군 별 MOE를 계산한 결과 1,000,000 이상으로 특별한 관리가 필요하지 않은 것으로 생각되었다.

IV. 결론

본 연구에서는 수산식품에 대하여 7종 니트로사민의 함량을 분석하였다. 수산식품을 대표하는 세 가지 매질에 대한 매트릭스를 선정하여 각 매트릭스에 대하여 니트로사민 분석법을 검증하였다. 직선성, 정밀도, 회수율, 검출한계, 정량한계, 불확도에 대하여 AOAC 및 CODEX 기준을 가지고 검증을 실시하였으며, 검출한계 0.17 $\mu\text{g/kg}$ 이하, 정량한계 0.50 $\mu\text{g/kg}$ 이하의 값을 얻을 수 있었다. 검증된 분석법을 기반으로 하여 수산식품 내 니트로사민의 함량 분석을 실시하였다. 그 결과, 어패류 식품에는 NDMA가 주로 포함되어 있으며 다른 니트로사민의 함량은 상대적으로 낮은 것을 확인할 수 있었다. 이는 어류 내에 다량 존재하는 것으로 알려진 DMA가 NDMA의 전구체로 작용하기 때문인 것으로 생각되었다.

2014년도 국민건강영양조사 자료를 기반으로 하여 니트로사민의 노출량을 평가한 결과, 마찬가지로 NDMA의 노출량 기여도가 가장 높음을 알 수 있었다. NDMA의 식품군 별 노출량 기여도를 살펴보면 채소류가 가장 높은 기여도를 나타내었으며 그 다음으로 어패류 및 어류 가공품과 음료 및 주류가 높게 기여하였다. 이는 채소류 중 김치류가 발효식품으로 니트로사민이 생성되기에 용이하며, 주로 섭취하는 식품으로 섭취량이 높기 때문인 것으로 생각되었다. 어패류 및 어류 가공품과 음료 및 주류의 경우, 식품 자체의 NDMA 함량이 높은 것이 주 원인일 것으로 생각되었다. NDEA에 대한 식품군 별 노출량

기여도는 감자 및 전분류가 높아, 섭취량과 니트로사민 함량이 복합적으로 작용하였을 것으로 생각할 수 있었다. 그러나 계산된 노출량 결과값을 이용해 MOE를 계산한 결과, NDMA와 NDEA 모두 1,000,000 이상의 값이 도출되었다. 즉, NDMA와 NDEA의 노출량 모두 안전한 수준인 것으로 생각할 수 있다.

이 연구는 총식이조사법을 기반으로 하여 니트로사민 함량 분석 및 노출량 평가를 진행하였기에 단순히 니트로사민 주 공급원으로 알려진 식품만을 대상으로 하는 데에 머무르지 않고, 주로 소비되는 식품 전반을 대상으로 식품 별로 주로 쓰이는 조리법을 매칭함으로써 다양한 식품군에 대한 데이터를 확보하였고, 조리법으로 인한 니트로사민의 증가 및 감소 추이를 반영할 수 있어 더 현실적인 섭취실태를 반영할 수 있다는 데에 의의가 있다. 이는 전반적인 니트로사민 노출량의 경향성 파악에 유용하며, 이후 니트로사민 저감화 등 관련된 후속연구에 기반 자료로 사용될 수 있을 것으로 여겨진다.

V.참고문헌

- Ahn, H. J., Kim, J. H., Jo, C., Yook, H. S., Lee, H. J., and Byun, M. W. 2003. N-nitrosamine Reduction in Salted and Fermented Anchovy Sauce by Ionizing Irradiation. *Food control*, 14(8), 553-557.
- Barnes, J. M. and Magee, P. N. 1954. Some Toxic Properties of Dimethylnitrosamine. *British journal of industrial medicine*. 11(3): 167.
- Bulushi, I. A., Poole, S., Deeth, H. C., and Dykes, G. A. 2009. Biogenic Amines in Fish: Roles in Intoxication, Spoilage, and Nitrosamine Formation—A Review. *Critical Reviews in Food Science and Nutrition*, 49(4), 369-377.
- Committee on carcinogenicity of chemicals in food, consumer products and the environment. 2007. Annual report.
- Food and Drug Administration (FDA). Total Diet Study Compliance Program 730.4.839, <http://www.fda.gov/downloads/Food/ComplianceEnforcement/UCM073281.pdf>, accessed January 5, 2016.
- Gray, J. I. and Dugan, L. R. 1975. Inhibition of N-Nitrosamine Formation in Model Food Systems. *Journal of Food Science*. 40(5): 981-984.
- Horwitz, W. 2002. AOAC Guidelines for Single Laboratory Validation of Chemical Methods for Dietary Supplements and Botanicals. AOAC International, pp. 12-19.
- International Agency for Research on Cancer (IARC). 2016. Agents Classified by the IARC Monographs, 1:115.
- Iyengar, J. R., Panalaks, T., Miles, W. F., and Sen, N. P. 1976. A survey of fish products for volatile N-nitrosamines. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 27(6), 527-530.
- Jensen, R. K., Sleight, S. D. 1987. Toxic Effects of N-Nitrosodiethylamine on Nasal Tissues of Sprague-Dawley Rats and Golden Syrian Hamsters. *Toxicological Sciences*. 8(2): 217-229.

Joint FAO/WHO Codex Alimentarius Commission. 1993. Codex Alimentarius: Residues of Veterinary Drugs in Foods. Food and Agriculture Organization of the United Nations.

Kim, D. S. 2009. Exposure Assessment of N-nitrosamines in Foods for Review of Regulation. KFDA final report project No. 09071KFDA153.

Kim, S. H. 2009. Study on Establishment of Specification and Analytical Method for Nitrosamines in Rubber Food Contact Materials. Korea Food & Drug Administration. 1475005027.

Koonanuwatchaidet, P. 1984. N-nitroso Compounds: Environmental Carcinogens. J. Sci. Soc. Thailand. 10: 207–220.

Lee, S. J., Shin, J. H., Sung, N. J., Kim, J. G. and Hotchkiss, J. H. 2003. Effect of Cooking on the Formation of N-Nitrosodimethylamine in Korean Dried Seafood Products. Food Additives & Contaminants. 20(1): 31–36.

Lijinsky, W., Kovatch, R. M. and Riggs, C. W. 1987. Carcinogenesis by Nitrosodialkylamines and Azoxyalkanes Given by Gavage to Rats and Hamsters. Cancer research. 47(15): 3968–3972.

Lijinsky, W., Reuber, M. D. and Blackwell, B. N. 1980. Liver Tumors Induced in Rats by Oral Administration of the Antihistaminic Methapyrilene Hydrochloride. Science. 209(4458): 817–819.

Lijinsky, W., Saavedra, J. E., Reuber, M. D. and Singer, S. S. 1982. Esophageal Carcinogenesis in F344 Rats by Nitrosomethylethylamines Substituted in the Ethyl Group. Journal of the National Cancer Institute. 68(4): 681–684.

Lijinsky, W. and Taylor, H. W. 1975. Carcinogenicity of Methylated Nitrosopiperidines. International Journal of Cancer. 16(2): 318–322.

Magee, P. N. and Barnes, J. M. 1956. The Production of Malignant Primary Hepatic Tumours in the Rat by Feeding Dimethylnitrosamine. British Journal of Cancer. 10(1): 114.

Mirvish, S. S. 1975. Formation of N-nitroso Compounds: Chemistry, Kinetics, and in Vivo Occurrence. Toxicology and Applied

Pharmacology. 31(3): 325–351.

O'Brien, J., Renwick, A. G., Constable, A., Dybing, E., Müller, D. J. G., Schlatter, J., Slob, W., Tueting, W., van Benthem, J., Williams, G.M. and Wolfreys, A. 2006. Approaches to the Risk Assessment of Genotoxic Carcinogens in Food: a Critical Appraisal. Food and Chemical Toxicology, 44(10): 1613–1635.

Österdahl, B. G. 1988. Volatile Nitrosamines in Foods on the Swedish Market and Estimation of Their Daily Intake. Food Additives & Contaminants. 5(4): 587–595.

Park, J. E., Seo, J. E., Lee, J. Y. and Kwon, H. 2015. Distribution of Seven N–Nitrosamines in Food. Toxicological Research. 31(3): 279.

Penttilä, P. L., Räsänen, L. and Kimppa, S. 1990. Nitrate, Nitrite, and N–Nitroso Compounds in Finnish Foods and the Estimation of the Dietary Intakes. Zeitschrift für Lebensmittel–Untersuchung und Forschung, 190(4): 336–340.

Preussmann, R., Schmähl, D. and Eisenbrand, G. 1977. Carcinogenicity of N–Nitrosopyrrolidine: Dose–Response Study in Rats. Zeitschrift für Krebsforschung und Klinische Onkologie. 90(2): 161–166.

Reznik–Schüller, H. and Mohr, U. 1976. Ultrastructure of N–Nitrosodibutylamine–induced Tumors of the Nasal Cavity in the European Hamster. Journal of the National Cancer Institute. 57(2): 401–407.

Rostkowska, K., Zwierz, K., Rozanski, A., Moniuszko–Jakoniuk, J. and Roszczenko, A. 1998. Formation and Metabolism of N–Nitrosamines. Polish Journal of Environmental Studies. 7: 321–326.

Scanlan R. A. and Issenberg P. 1975. N-nitrosamines in foods. Critical Reviews in Food Science & Nutrition. 5(4): 357–402.

Scientific Committee on Consumer Safety. 2012. Opinion on Nitrosamines and Secondary Amines in Cosmetic Products. SCCS/1458/11.

Sen, N. P., Donaldson, B., Iyengar, J. R. and Panalaks, T. 1973. Nitrosopyrrolidine and Dimethylnitrosamine in Bacon.

Sen, N. P., Smith, D. C. and Schwinghamer, L. 1969. Formation of N-nitrosamines from Secondary Amines Andnitrite in Human and Animal Gastric Juice. Food and cosmetics toxicology. 7: 301–307.

Seo, J. E., Park, J. E., Lee, J. Y. and Kwon, H. 2016. Determination of Seven N-nitrosamines in Agricultural Food Matrices Using GC-PCI-MS/MS. Food Analytical Methods. 9(6): 1595–1605.

Smith C and Hansch C. 2000. The Relative Toxicity of Compounds in Mainstream Cigarette Smoke Condensate Food and Chemical Toxicology 38:637–646.

Sumi, Y. and Miyakawa, M. 1983. Susceptibility of Germ-free Rats to the Hepatotoxic Effects of Dimethylnitrosamine or Dimethylamine Plus Sodium Nitrite Administered Orally. Cancer Research. 43(6): 2942–2946.

Sung, N. J., Kang, S. K., Lee, S. J. and Kim, S. H. 1994. The Factors for the Formation of Carcinogenic N-Nitrosamine from Dried Marine Food Products. Korean Journal of Fisheries and Aquatic Sciences. 27(3): 247–258.

Toth, B., Magee, P. N., Shubik, P. 1964. Carcinogenesis Study with Dimethylnitrosamine Administered Orally to Adult and Subcutaneously to Newborn BALB/c Mice. Cancer research. 24(10): 1712–1721.

Wattenberg, L. W., Sparnins, V. L. and Barany, G. 1989. Inhibition of N-Nitrosodiethylamine Carcinogenesis in Mice by Naturally Occurring Organosulfur Compounds and Monoterpenes. Cancer Research. 49(10): 2689–2692.

Yamamoto, M., Iwata, R., Ishiwata, H., Yamada, T. and Tanimura, A. 1984. Determination of Volatile Nitrosamine Levels in Foods and Estimation of Their Daily Intake in Japan. Food and Chemical Toxicology, 22(1): 61–64.

Yurchenko, S. and Mölder, U. 2006. Volatile N-Nitrosamines in Various Fish Products. Food Chemistry. 96(2): 325–333.

Abstract

N-nitrosamines are carcinogenic substances formed by the reaction of nitrites and secondary amines. Nitrosamines are known to be carcinogenic and ubiquitous. In foods, the abundance of amines and the possible presence of nitrites has been considered as a main source of nitrosamine exposures. The objective of the present study is to determine the contamination levels of N-nitrosamines in foods and to estimate dietary exposure. To select the samples, frequently consumed food lists based on Korea National Health and Nutrition Examination Survey (KNHANES) were used. Matching cooking methods were selected to reflect the effect of cooking on nitrosamine contents in foods. GC-PCI-MS/MS was employed as an analytical method. N-nitrosodimethylamine (NDMA) was detected in 80.83% of the samples that were analyzed. It was less than 10% for other N-nitrosamines. It was grilled dried alaska pollack that showed highest concentration of NDMA, average 89.96 $\mu\text{g}/\text{kg}$ (n=3). Overall, fish samples showed high NDMA level. The exposure was estimated for the N-nitrosamines for Korean population. Among seven N-nitrosamines, NDMA showed the highest estimated daily intake. For NDMA intake, vegetable contributed to 45% and fishes and fish products 25%. It is supposed that vegetable products are staple food, so their high intake effected their estimated daily intake level of NDMA. MOE of NDMA was calculated as negligible concern. A further study for reducing N-nitrosamine exposure is required.

Keywords: Nitrosamine, Method validation, TDS study, exposure assessment

Student number: 2015-21707